

**VILMAR FERNANDES**

**Estudo da Origem do Ferromagnetismo em Filmes Finos  
Eletrodepositados de Céria Deficientes em Oxigênio**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr.  
Co-orientator: Dr. Yun-lin Zheng

**CURITIBA  
2010**

## **Dedicatória**

- À minha Amada esposa Denise que encarou comigo as alegrias e dificuldades deste projeto, com amor, compreensão, entusiasmo e companheirismo.
- Ao meu presente de Deus, minha filha Letícia, que enche de alegria e amor todos os meus dias.
- Em memória de meu pai, Osmar G. Fernandes, que me ensinou os verdadeiros valores da vida.
- À minha mãe, Amalia, pelo seu apoio e amor incondicional.
- Ao meu irmão, Roque, por ser meu exemplo e um guerreiro incansável.
- Às minhas irmãs: Edite, Elizete, Margarete e Adriana, pelo apoio e carinho.
- À Dna. Maria, minha sogra e segunda mãe, pela sua paciência e carinho.
- Ao meu sogro Sr. Vitor, pela tranquilidade e alegria.
- A todos os meus cunhados, cunhadas, sobrinhos e sobrinhas que me apoiaram e compreenderam os grandes períodos de ausência.

## **Agradecimentos**

- À Deus, que me ilumina em todos os meus passos.
- Ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca, que acreditou neste trabalho e na minha capacidade de realizá-lo, antes de mim mesmo.
- Aos meus grandes amigos Dr. Adriano Rodrigues de Moraes, Dra. Giselle Munhoz Alves, Dra. Beatriz Bronislava Lipinski, Dr. Hugo Feitosa Jurca, MSc. Juliana Zarpelon, sou mais que grato pelo incentivo e apoio em todos os momentos.
- À equipe do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) do DF – UFPR pela disponibilização do difratômetro de raios X.
- Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner e ao técnico João Jorge Klein do Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) pelo empenho na obtenção das medidas por XPS.
- Ao Prof. Dr. Ney Mattoso do DF – UFPR e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelas imagens de TEM e SEM e pelas medidas de EDS.
- Ao Prof. Dr. José Varalda, pelo apoio científico.
- Ao Prof. Dr. Miguel Abbate e ao Dr. Rodrigo Mossanek pelos cálculos de DFT.
- Ao Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira e ao amigo MSc. Pedro Schio do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar pelas medidas de magnetização SQUID.
- Aos meus grandes amigos e companheiros do Laboratório de Nanoestruturas para Sensores (LANSEN): MSc. Alex Boiarski Cezar, MSc. Itamar Tomio Neckel, MSc. João Jorge Klein, pelo incansável apoio moral e científico.
- Ao Prof. Dr. Lívio Amaral e ao Prof. Dr. Paulo Fichtner do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), pela irradiação iônica nos filmes de céria.

- Ao meu co-orientador Dr. Yun-Lin Zheng *do Institut des NanoSciences de Paris* (INSP) pelo apoio científico.
- Fundamental, também, para a realização deste trabalho foi a excelente recepção e o apoio do grupo do Dr. Victor Hugo Etgens e sua equipe constituída pelos Drs. Franck Vidal, Dominique Demaille, Mahmoud Eddrief e Massimiliano Marangolo, no *Institut des NanoSciences de Paris* (INSP).
- A todas as pessoas, que de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.
- À CAPES, por parte do apoio financeiro deste trabalho no Brasil e ao CNPq pelo financiamento da bolsa sanduíche em Paris, França.

## Sumário

SUMÁRIO.....	I
RESUMO .....	II
<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>12</b>
<b>ÓXIDO DE CÉRIO E ELETRODEPOSIÇÃO DE <math>\text{CeO}_2</math>.....</b>	<b>12</b>
2.1 Cério.....	12
2.1.1 Configuração eletrônica do Ce.....	12
2.1.2 Dióxido de cério.....	13
2.1.3 Sesquióxido de cério ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ).....	14
2.1.4 Aplicações do Ce .....	15
2.2 Eletroquímica.....	15
2.2.1 Nucleação e Crescimento .....	16
2.3 Fundamentos da eletrodeposição de filmes finos de $\text{CeO}_2$ .....	18
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>21</b>
<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>21</b>
3.1 Preparação do substrato ou eletrodo de trabalho.....	21
3.2 Preparo da solução eletrolítica .....	22
3.3 Arranjo experimental da fotoeletrodeposição .....	23
3.4 Irradiação iônica .....	25
3.4.1 Princípios básicos da irradiação iônica.....	25
3.4.2 Simulações com o software SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) .....	33
3.5 Detalhamento das principais técnicas de caracterização utilizadas .....	37
3.5.1 Princípios da espectroscopia de fotoemissão .....	37
3.5.2 Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS).....	40
3.5.3 Microscopia eletrônica .....	43
3.5.4 Magnetometria SQUID.....	45
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>46</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>46</b>
4.1 Processo de nucleação e modo de crescimento .....	46
4.2 Morfologia Superficial.....	50
4.3 Análise estrutural.....	51
4.4 Análise composicional .....	57
4.4.1 Análise composicional por XPS.....	57
4.4.2 Análise por espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda (XANES - X-Ray Absorption near edge structure).....	64
4.4.3 Análise por EELS.....	66
4.4.4 Análise de EDS .....	69
4.5 Análise Magnética .....	70
4.5.1 Análise magnética para filmes crescidos sem $\text{H}_2\text{O}_2$ e com $\text{H}_2\text{O}_2$ presente na solução .....	70
4.5.2 Análise Magnética para Filmes submetidos à Irradiação Iônica.....	75
4.5.3 Análise Magnética para filmes submetidos a campos magnéticos paralelos e perpendiculares à superfície do filme.....	83
4.5.4 Cálculos de estrutura de banda .....	86
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>100</b>

### ***Resumo***

Neste trabalho é descrita a eletrodeposição de filmes finos de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) com espessuras entre 20 nm e 300 nm sobre substratos de silício. Os depósitos foram preparados usando o método potenciostático a partir de soluções aquosas contendo 800  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com e sem a adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como agente oxidante. Análises de microscopia eletrônica de transmissão em modo de difração de área selecionada revelam que os depósitos possuem estrutura policristalina com uma significativa fração amorfa. A estequiometria dos depósitos foi determinada através de várias técnicas incluindo: espectroscopia de dispersão de energia de raios X, espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X, espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda e espectroscopia de perda de energia de elétrons. Todas estas técnicas indicaram a deficiência de oxigênio nos depósitos devido às vacâncias de oxigênio que são associadas à presença de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$ . A concentração de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  em relação ao  $\text{Ce}^{4+}$  em depósitos crescidos com e sem peróxido de hidrogênio na solução variou entre 3,3 e 22,7%, respectivamente. Estes depósitos exibem um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente com magnitudes de magnetizações de saturação de até 200  $\text{emu/cm}^3$ , que são diretamente correlacionadas à concentração de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$ . Evidências experimentais sugerem que a presença de vacâncias de Ce também contribui no comportamento ferromagnético. Uma inusitada anisotropia magnética foi também observada com magnetizações de saturação até 60 % maiores com o campo magnético aplicado fora do plano dos filmes do que com campo magnético aplicado no plano do filme.

De modo a investigar a influência de defeitos no comportamento ferromagnético, alguns filmes foram irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias variando de 30 a 350 keV e fluências entre  $10^{14}$  e  $10^{16}$   $\text{ions/cm}^2$ . Os filmes irradiados apresentaram concentrações de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  relativos a  $\text{Ce}^{4+}$  de até 47%. Resultados experimentais revelam a persistência do ferromagnetismo

mesmo acima do limite percolação de defeitos e em presença de severa desordem estrutural nos depósitos.

Cálculos teóricos usando teoria do funcional da densidade de estados eletrônicos resolvida em spin do  $\text{CeO}_2$  com vacâncias de oxigênio e de cério foram realizados. Os resultados teóricos corroboram nossos dados experimentais indicando que a presença de vacâncias de Ce e de O contribuem para o estabelecimento do estado ferromagnético com a formação de momentos magnéticos de 4 e 2 magnetons de Bohr por vacância de Ce e O, respectivamente. Os cálculos DFT juntamente com análises de nanotextura também permitiram a compreensão da anisotropia da magnetização de saturação dos depósitos, que foi correlacionada à formação de pares de vacâncias preferencialmente ao longo dos eixos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$ .

A interação entre as propriedades magnéticas e estrutura eletrônica, bem como, a compatibilidade entre o  $\text{CeO}_2$  e Si torna as heteroestruturas  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  bastante interessantes para explorar possíveis aplicações em dispositivos multifuncionais na área de magneto-ótica e spintrônica.

***Abstract***

In this work is described the electrodeposition of cerium oxide ( $\text{CeO}_2$ ) thin films with thicknesses between 20 and 300 nm onto silicon (Si) substrates. The deposits were prepared using potentiostatic method from the aqueous solutions containing 800  $\mu\text{mol/L}$  of  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  with and without addition of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) as oxidant agent. Transmission electron microscopy analyses performed in the selected area electron diffraction mode reveal that deposits are nanocrystalline with significant amorphous fraction. The stoichiometry of the deposits was determined by several techniques, such as: energy-dispersive X-ray spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-rays absorption near-edge spectroscopy, and electron energy loss spectroscopy. All these techniques indicate the oxygen deficiency in the deposits due to oxygen vacancies which are associated with the presence of  $\text{Ce}^{3+}$  sites. The concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  relative to  $\text{Ce}^{4+}$  in deposits prepared with and without hydrogen peroxide in the solutions varies from 3,3 to 22,7 %, respectively. These deposits exhibit a robust ferromagnetic behavior at room temperature with saturation magnetization values as high as 200  $\text{emu/cm}^3$ , which are strongly correlated to the concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  sites. Experimental evidences suggest that the presence of cerium vacancies also contributes to the ferromagnetic behavior. An unusual magnetic anisotropy was also observed with saturation magnetizations up to 60% higher with the applied magnetic field outside the plane of the film than with magnetic field applied in the film plane.

In order to investigate the influence of disorder in the ferromagnetic behavior, some films were irradiated with  $\text{Ne}^+$  ions with energies ranging from 30 to 350 keV and ion-fluence between  $10^{14}$  to  $10^{16}$   $\text{ions/cm}^2$ . Irradiated films exhibited concentrations of  $\text{Ce}^{3+}$  relative to  $\text{Ce}^{4+}$  as high as 47 %. Experimental results revealed a persistent ferromagnetic response even above the percolation limit of defects and in the presence of strong structural disorder in the deposits.

Theoretical calculations using density functional theory (DFT) of the spin-resolved density of states of  $\text{CeO}_2$  with oxygen and cerium vacancies were



performed. Theoretical results corroborate our experimental findings indicating that the presence of O and Ce vacancies contributes to stabilize a global ferromagnetic ground state with the formation of magnetic moments of 4 and 2 Bohr magnetons per Ce and O vacancies, respectively. The DFT calculations together with analysis of nanotexture also helped understand the anisotropy of saturation magnetization of the deposits, which was correlated to the formation of pairs of vacancies preferentially along the crystallographic axes  $\langle 111 \rangle$ .

The interplay between magnetic properties and electronic structure as well as the compatibility between  $\text{CeO}_2$  and Si renders  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  heterostructures rather interesting to explore possible applications in multifunctional devices in the area of magneto-optics and spintronics.

### ***Apresentação***

Neste trabalho é descrita a preparação de depósitos de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) sobre substratos comerciais de silício utilizando a técnica de eletrodeposição. A eletrodeposição de filmes de  $\text{CeO}_2$  puros foi obtida a partir de soluções aquosas de cloreto de cério hepta-hidratado com e sem a presença de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) como aditivo, usando o método potencioestático sob potenciais catódicos em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos estacionários: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina (Pt) e eletrodo auxiliar de referência de Ag-AgCl saturado. Os depósitos foram obtidos em áreas de  $25 \text{ mm}^2$ , sendo o recobrimento uniforme e bastante aderente ao substrato de silício, conforme as análises por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução feitas em seção transversal. Os depósitos são incolores em soluções sem adição de peróxido de hidrogênio e translúcidos com uma tonalidade amarelada quando preparados a partir de soluções contendo peróxido de hidrogênio como aditivo. As análises por microscopia eletrônica de transmissão em modo de difração de área selecionada mostram também que os filmes de  $\text{CeO}_2$  depositados, com e sem peróxido de hidrogênio como aditivo, são policristalinos com uma significativa fração amorfa.

A presença de vacâncias de oxigênio  $V_{\text{O}}$  e vacâncias de cério  $V_{\text{Ce}}$  foi determinada em termos da concentração relativa aos sítios de cério trivalente ( $\text{Ce}^{3+}$ ) presente nas amostras através de diversas técnicas de análise: espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X, espectroscopia próxima à borda de absorção de raios X, espectroscopia de perda de energia de elétrons e espectroscopia de dispersão de energia de raios X. Todas estas técnicas indicaram a existência de vacâncias de oxigênio associada à presença de sítios de cério trivalentes ( $\text{Ce}^{3+}$ ) não apenas na superfície dos filmes de  $\text{CeO}_2$ , mas no volume dos filmes, ou seja, no interior dos depósitos. Demonstramos ser possível exercer um dado controle da concentração da  $V_{\text{O}}$  nos depósitos através do emprego de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou pelo uso do processo de irradiação iônica com energias e fluências adequadas. Já a concentração de  $V_{\text{Ce}}$  nos

depósitos podemos estimá-la como sendo baixa, devido a sua formação ser bastante limitada termodinamicamente. Apesar de intervir nas amostras analisadas apenas em caráter diluído, a concentração de  $V_{Ce}$  mostrou ter uma influência sobre o comportamento magnético dos depósitos.

A caracterização do comportamento magnético dos filmes finos de  $CeO_2$  com e sem  $H_2O_2$  foi realizada usando magnetometria SQUID. A resposta ferromagnética à temperatura ambiente de filmes finos de  $CeO_2$  com percentagem de sítios de cério trivalente ( $Ce^{3+}$ ) acima de 2,2 % já revelou ciclos de histerese com remanência da ordem de 10% da magnetização de saturação. Este comportamento magnético à temperatura ambiente é notável e inusitado, já que filmes finos de  $CeO_2$  totalmente cristalinos e praticamente estequiométrico preparados pela técnica de ablação laser (PLD) sobre silício e titanato de estrôncio apresentam-se paramagnéticos. Verificamos a partir dos resultados experimentais que ambas  $V_{Ce}$  e  $V_O$  contribuem para o estado ferromagnético observado. Cálculos de estrutura de banda usando Teoria do Funcional da Densidade reforçam os resultados experimentais. A partir destes cálculos teóricos,  $V_{Ce}$  apresentam um momento magnético de 4 magnetons de Bohr, enquanto  $V_O$  apenas 2 magnetons de Bohr, mesmo quando a sua diluição em matriz cristalina de  $CeO_2$  é igual a um defeito por célula química contendo 22 átomos. Corroborando a previsão teórica de momentos magnéticos associados à presença de  $V_{Ce}$ , observamos que amostras envelhecidas por mais de 24 meses em atmosfera ambiente (o que torna-as menos deficientes em oxigênio por oxidação, conforme demonstrado por análises de espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X ) apresentam magnetização remanente ao redor de um décimo de seu valor inicial, ou seja como-depositada. A concentração relativa de  $V_{Ce}$  em depósitos preparados a partir de soluções com e sem  $H_2O_2$ , foi estimada por análise de espectroscopia de dispersão de energia de raios X, que indica uma diferença relativa de 8% a mais de  $V_{Ce}$  nos depósitos feitos com aditivo.

Estes depósitos com maior  $V_{Ce}$  também apresentam uma maior magnitude da magnetização de saturação, revelando um aumento de 46 emu/cm<sup>3</sup> para 59 emu/cm<sup>3</sup>. Este aumento relativo de aproximadamente 28 % é indicativo que

confirma um forte momento magnético associado a cada  $V_{Ce}$  previsto nos cálculos de estrutura de banda eletrônica. Nosso conjunto de dados experimentais, portanto, fortemente sugerem que, independentemente da concentração de  $V_O$ , o ferromagnetismo é influenciado pela presença de  $V_{Ce}$ .

Experimentos com filmes finos de  $CeO_2$  submetidos ao processo de irradiação iônica com íons monovalentes de neônio demonstram que a partir de filmes de  $CeO_2$  com deficiência de oxigênio desprezível é possível obter um aumento significativo da magnetização de saturação, aumentando-se a concentração de sítios de íons de cério trivalente. Esses experimentos também corroboram os nossos cálculos de estrutura de banda e indicam fortemente que os defeitos induzidos estão ligados a origem para o ferromagnetismo no caso dos filmes de  $CeO_2$ , tanto abaixo quanto acima do limite de percolação de vacâncias interagindo magneticamente. Medidas magnéticas de filmes finos de  $CeO_2$  indicam que a presença de um determinado grau de desordem não inibe o ferromagnetismo. Somente filmes severamente danificados estruturalmente por irradiação exibem uma redução na tendência de incremento da magnetização de saturação com a concentração de sítios de cério trivalente. Cálculo de estrutura de banda eletrônica utilizando a Teoria do Funcional da Densidade oferece uma explicação plausível para a robustez da resposta ferromagnética. Nestes cálculos verifica-se que a densidade de carga de spin-polarizado em torno das vacâncias leva a uma estrutura eletrônica, com uma energia mínima para o estado ferromagnético global. Portanto, o magnetismo observado em nossos filmes, que consiste de nanogrãos de  $CeO_2$ , provavelmente indica que o ferromagnetismo persiste devido à estrutura tipo fluorita, que é preservada ao menos na escala nanométrica, mesmo sob condições de forte deficiência de oxigênio.

Outro aspecto físico relevante observado foi a existência de uma grande anisotropia no momento magnético de saturação e, conseqüentemente, na magnetização de saturação, em filmes de  $CeO_2$  deficientes em oxigênio. Uma explicação fenomenológica plausível encontrada envolve a constatação experimental da presença de redes de pares de  $V_O$  preferencialmente localizadas ao longo dos eixos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$ . Ao contrário de trabalhos anteriores

que relacionam este tipo de anisotropia à superfície e propriedades de interface, nós apresentamos uma abordagem alternativa e realista baseada na estatística de orientação de planos cristalinos nos nanogrãos de  $\text{CeO}_2$  a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em seção transversal. É possível que nossas explicações possam ser sistematicamente aplicadas a outros óxidos não-dopados, ou mesmo em óxidos magnéticos diluídos e ajudar na compreensão e desenvolvimento de dispositivos baseados em óxidos ferromagnéticos à temperatura ambiente.

Este trabalho de tese de doutorado é concluído salientando que o conjunto de resultados experimentais é robusto e consistente no sentido de indicar uma clara correlação entre o ferromagnetismo dos filmes eletrodepositados de  $\text{CeO}_2$  e a presença de defeitos tipo vacâncias de oxigênio e de cério, seja em caráter diluído, seja em caráter percolado, associado a significativas modificações na estrutura de banda eletrônica do  $\text{CeO}_2$ . Esta demonstração experimental da influência desses defeitos é bastante relevante para a compreensão do magnetismo de sistemas que envolvem óxidos.

Finalmente, pode-se ressaltar que a conexão entre propriedades magnéticas e a estrutura eletrônica; bem como, a compatibilidade do  $\text{CeO}_2$  com o silício, torna as heteroestruturas  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  muito atrativas para aplicações multifuncionais em dispositivos magneto-ópticos e spintrônicos.

É importante destacar que parte do meu trabalho de doutorado foi realizado no *Institut des NanoSciences de Paris - INSP*, na cidade de Paris na França, sob orientação do Dr. Yun-Lin Zheng, onde foram efetuadas diversas medidas utilizando os equipamentos de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) com recurso de análise química por EELS e microscopia eletrônica de varredura.

# Capítulo 1

## Introdução

O fenômeno que propiciou um grande salto no desenvolvimento da capacidade de armazenamento magnético de dados teve seu início em 1857, há 150 anos atrás, com físico inglês Sir William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907) que descobriu que a resistência elétrica de um material variava com a aplicação de um campo magnético. Esta pequena e quase insignificante variação da resistência elétrica em metais devido à aplicação de um campo magnético foi denominada de Magneto Resistência (MR)<sup>1,2</sup>. As primeiras evidências sobre a existência de grandes MR em nanoestruturas foram anunciadas em 1975, pelo físico francês Michel Jullière ao estudar o tunelamento entre filmes ferromagnéticos. Neste estudo, por muito tempo sem impacto na comunidade científica, há um efeito de tunelamento dos elétrons de condução dos filmes magnéticos através da camada intermediária semi-isolante (Ge parcialmente oxidado). A MR medida foi denominada de Magneto Resistência Túnel (TMR - Tunnel Magnetoresistance)<sup>3</sup> após sua observação em microjunções metal/isolante nanoestruturadas Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sup>4</sup>.

Os estudos da MR em sistemas magnéticos nanoestruturados culminaram na descoberta da Magnetoresistência Gigante (GMR – Giant Magnetoresistance) pela equipe liderada por Albert Fert em Orsay em 1988<sup>5</sup> e, independentemente, pela equipe liderada por Peter Grünberg em Jülich em 1989<sup>6</sup>. As descobertas da GMR e da TMR viabilizaram o desenvolvimento de uma eletrônica agora também baseada no controle de correntes elétricas polarizadas em spin por campos magnéticos. Essa nova eletrônica, essencialmente uma nanoeletrônica, é hoje denominada *magnetoelêtronics*<sup>7</sup> ou ainda, *spintronics*<sup>8</sup>. Denominaremos essa grande área de pesquisa por *spintrônica*.

A importância científico-tecnológica da descoberta da GMR laureou com o Prêmio Nobel de Física de 2007, o francês Albert Fert e o alemão Peter Andreas Grünberg.

Além do desenvolvimento da indústria de cabeçotes magnetoresistivos para leitura de mídias magnéticas de ultra-alta densidade, a GMR e a TMR possibilitaram ainda um grande salto na tecnologia de memórias magnéticas não voláteis a partir de 1991<sup>9</sup>. Memórias magnéticas de acesso aleatório magnetoresistivas (MRAMs) desenvolveram-se rapidamente a partir de investimentos nessa área da ordem de centenas de bilhões de dólares por ano nos países desenvolvidos<sup>9,10,11</sup>.

A revolução digital em nossa sociedade persiste com uma incessante tendência de miniaturização de dispositivos magnéticos para uma escala nanométrica, i.e., rumo a uma nanoeletrônica. Isto exige uma busca científico-tecnológica continuada por materiais magnéticos de alta performance e de preferência multifuncionais. Exigências comuns incluem: capacidade de alta compactação, robustez nas propriedades físicas frente à redução das dimensões, rapidez de operação, baixa dissipação, compatibilidade químico-estrutural para uso em nanoestruturas de materiais híbridos. As aplicações potenciais hoje apontadas são: mídia de gravação magnética, cabeçotes de leitura magnetoresistivos, chaves de comutação lógica, magnetotransistores, diodos de spin, nano-osciladores e componentes ativos para computação quântica<sup>8</sup>. Do ponto de vista de propriedades magnéticas capazes de serem usados nos processos industriais atuais é desejável obter materiais com: elevada magnetização de saturação, elevada anisotropia magnética e alta polarização de spin através de densidade de estados com elevada assimetria de ocupação das populações de spin. Estas linhas de pesquisas vêm sendo objeto de trabalho de inúmeros grupos de pesquisa espalhados pelo mundo.

Hoje encontramos na literatura inúmeros trabalhos técnico-científicos voltados à síntese de novos materiais, usando técnicas de deposição física de vapor: evaporação térmica e por feixe de elétrons, pulverização catódica ("sputtering"), epitaxia por feixe molecular (molecular beam epitaxy - MBE),

ablação laser; ou técnicas de deposição química: deposição química de vapor em pressão ambiente (APCVD), baixa pressão (LPCVD) e estimulada por plasma (PECVD); ou ainda, a eletroquímica, técnica utilizada nesse trabalho. Dentre as técnicas citadas, cabe salientar que a eletroquímica é a que envolve o menor custo e maior simplicidade operacional.

Buscando novos materiais que apresentem ferromagnetismo acima da temperatura ambiente, alguns grupos de pesquisa estenderam suas linhas de pesquisa em direção a filmes finos de materiais semicondutores e óxidos metálicos seguindo as previsões teóricas de Dietl *et al*<sup>12</sup>. Trabalhos teóricos e experimentais recentes apontam que tanto filmes finos puros de TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, entre outros, como sua dopagem com metais de transição ferromagnéticos apresentam ferromagnetismo à temperatura ambiente<sup>13, 14, 15</sup>.

Dentre os óxidos metálicos estudados, o dióxido de cério ou simplesmente céria se destaca ao possuir diversas propriedades físicas interessantes devido à sua configuração eletrônica. Hoje, ele é largamente aplicado em catalisadores de exaustão automotiva. A céria tem a propriedade de absorver e liberar oxigênio sob condições reversíveis de oxidação e redução. A causa deste efeito é uma transformação contínua e reversível entre o sesquióxido (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o dióxido (CeO<sub>2</sub>) de Ce, um pobre e outro rico em oxigênio, dependendo da concentração externa do gás<sup>16</sup>. Devido às outras propriedades importantes do óxido de cério, tais como, alta constante dielétrica, transparência na região do espectro visível e crescimento epitaxial favorável sobre silício, ele é também visto como um forte candidato para futuras aplicações em microeletrônica. Em particular, CeO<sub>2</sub> é considerado como um candidato para substituir dióxido de silício em aplicações eletrônicas<sup>16</sup> como barreira isolante e anti-difusional.

Estudos recentes revelaram ferromagnetismo à temperatura ambiente em filmes finos de CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> dopados com metais de transição ferromagnéticos FM (FM = Co e Ni)<sup>17,18,19,20,21,22,23,24,25</sup>. Este material é, portanto, um forte candidato para aplicações em dispositivos spintrônicos operacionais em temperatura ambiente. Dentre as potenciais aplicações é possível mencionar seu uso para filtragem de spin quando integrado a um semicondutor, ou ainda, como



eletrodo ferromagnético injetor de correntes polarizadas em junções túnel magnéticas<sup>8</sup>. A performance optoeletrônica e magnetoóptica do CeO<sub>2</sub>, aliada a uma boa transparência para radiações com comprimento de onda na região do espectro visível, torna ainda mais ricas suas possibilidades de aplicações em dispositivos spintrônicos.

A origem do ferromagnetismo em óxidos ferromagnéticos puros e nos óxidos magnéticos diluídos (DMOs) é atualmente um tema de intensa atividade científica teórica e experimental<sup>26,27</sup>. Apesar de todos os esforços, o ferromagnetismo à temperatura ambiente (RT-FM) observado em alguns DMOs dopados com pouco percentual de cátion 3d não é completamente entendido e permanece controverso. Artefatos experimentais, segregação de fases ferromagnéticas secundárias, *clusters* magnéticos e interação de troca indireta mediada por portadores<sup>28,29</sup> (elétrons e buracos associados com a presença de impurezas e defeitos) têm sido invocados para explicar a RT-FM em alguns DMOs, pois nenhuma ordem de longo alcance é prevista abaixo do limiar da percolação de cátions (normalmente maior que 10%)<sup>30,26</sup>. Acredita-se fortemente que os defeitos nos DMOs desempenham um papel crucial na indução do ferromagnetismo, uma vez que as idéias convencionais do magnetismo não são capazes de explicar o RT-FM. Devido aos efeitos também observados de magnetização anisotrópica<sup>31,32</sup>, é possível que não somente defeitos pontuais estejam intervindo, mas que estejam envolvidos defeitos planares estendidos associados com a superfície do filme, fronteiras de grão e superfícies nanocristalinas. Conscientemente com os alertas para pesquisadores incautos sobre possíveis artefatos experimentais, várias evidências experimentais de ferromagnetismo apontam para uma propriedade intrínseca em uma série de óxidos isolantes não-magnéticos sem dopagem<sup>15,20,33,34,35</sup>. O termo ferromagnetismo de d<sup>0</sup> foi sugerido para estes casos<sup>36</sup>.

Atualmente, foram propostos possíveis mecanismos para explicar o magnetismo inesperado desta nova classe de materiais ferromagnéticos, onde íons magnéticos não estão presentes ou não são agentes, envolvendo defeitos estruturais pontuais nos cristais tais como vacâncias de cátion<sup>37,38,39</sup>. Estes

defeitos pontuais têm uma configuração eletrônica de camada aberta, o qual pode, de fato, confinar as cargas compensadas nos orbitais moleculares e, sob certas condições, um momento magnético local será formado. Condições de crescimento fora do equilíbrio e/ou a existência de superfícies nanocristalinas são algumas condições previstas para facilitar a percolação magnética. Por exemplo, a percolação magnética requer um mínimo de 4,9% de vacâncias no caso de uma rede cúbica de face centrada. Elétrons presos nos sítios das vacâncias de oxigênio (Vo), como nos DMOs com deficiências de oxigênio<sup>13,31</sup>, tem sido também sugerido como essencial para mediar o acoplamento magnético<sup>25,40</sup>. Assim, uma compreensão mais profunda na física de defeitos complexos é necessária para entender o comportamento ferromagnético nestes sistemas.

Em suma, na literatura atual sobre ferromagnetismo encontramos diversos materiais que não contém qualquer íon magnético isto inclui desde óxidos até superfícies grafíticas com uma vacância isolada gerada por irradiação iônica<sup>41</sup>. Em óxidos, é no mínimo inusitado que orbitais d e f, seja de ânions e seja de cátions, estejam completamente cheios ou vazios. Este tipo de ferromagnetismo é apontado com resultante de defeitos intrínsecos e o tema mantém-se controverso. A razão disso é que por vezes os resultados experimentais são difíceis de serem reproduzidos, aparentando ser um fenômeno fortemente dependente das condições de preparação das amostras. Outro aspecto controverso é a ausência de resultados experimentais mostrando evidências de ferromagnetismo através de experimentos de dicroísmo magnético usando radiação síncrotrônica nos seios de absorção atômicas. Uma contra argumentação é que este novo tipo de ferromagnetismo exige uma espectroscopia de defeitos e não de átomos eventualmente polarizados magneticamente. Resultados de experimentos de microscopia de tunelamento por varredura complementado por cálculos de estrutura eletrônica indicando a formação de momentos magnéticos locais em sítios de defeitos<sup>41</sup> corroboram esta contra argumentação.

Descrevemos neste trabalho resultados experimentais sistemáticos, que revelam o comportamento ferromagnético de filmes finos de óxido de cério.

Uma característica primordial e peculiar do comportamento do óxido de cério está intimamente relacionada à ocupação e ligação dos orbitais 4f. Este assunto é intensamente discutido na literatura. Há controvérsias com relação à ocupação ou não do orbital 4f para a formação do  $\text{CeO}_2$  no que se refere à formação de vacâncias de oxigênio<sup>16</sup>.  $\text{CeO}_2$  é um cristal iônico e isolante com a estrutura da fluorita, onde todos os quatro elétrons de valência do Ce,  $6s^2 5d^1 4f^1$ , nominalmente deixam o átomo hospedeiro sendo transferidos para as bandas  $p$  dos átomos de oxigênio. Em um cristal perfeito de  $\text{CeO}_2$ , cada átomo de O está situado no centro de um tetraedro circundado por quatro átomos de Ce. Em escala microscópica, a remoção de um átomo de O torna-se possível devido à habilidade do átomo de Ce facilmente ajustar sua configuração eletrônica, resultando em uma banda 4f de Ce vazia e energeticamente estreita no intervalo de energia proibida (*band gap*) entre as bandas de valência e condução. A banda  $p$  do O possui dois elétrons extras fornecidos pelo Ce. Estes elétrons são deixados para trás quando o átomo de O deixa a sua posição na rede cristalina criando uma vacância. Estes elétrons, então, podem ocupar o estado de energia vazio mais baixo possível na banda f do Ce ou, eventualmente, numa banda de impureza, quando houver dopantes incorporados no cristal. A escolha por dois átomos de Ce imediatamente vizinhos como hospedeiros para a condensação dos elétrons em estados localizados de caráter f resulta em um estado fundamental característico do sesquióxido  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Assim, a presença de íons  $\text{Ce}^{3+}$  evidencia a formação de vacâncias de O no cristal de  $\text{CeO}_2$ . As amostras de  $\text{CeO}_2$  contendo apenas íons  $\text{Ce}^{4+}$  são observadas experimentalmente como sendo paramagnéticas, enquanto aquelas contendo íons de  $\text{Ce}^{3+}$ , contendo  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , apresentam-se como antiferromagnéticas com uma baixa temperatura Néel ( $T_N \sim 9 \text{ K}$ ) e momento magnético por molécula predominantemente determinado pelos elétrons 4f.

Além deste Capítulo 1 de introdução, este trabalho está organizado do seguinte modo. No Capítulo 2 são apresentados os fundamentos físico-químicos necessários para a compreensão do comportamento e das principais características do óxido de cério e suas aplicações; bem como, os princípios

básicos da eletrodeposição para compreensão da eletrodeposição de óxido de cério com e sem peróxido de hidrogênio como aditivo sobre silício.

No capítulo 3 são brevemente descritas algumas das técnicas e procedimentos experimentais usados na fabricação e caracterização das amostras.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos e as discussões sobre as interpretações teóricas.

O Capítulo 5 contém as conclusões obtidas neste trabalho.

# Capítulo 2

## Óxido de cério e eletrodeposição de $\text{CeO}_2$

### 2.1 Cério

Cério (possui  $Z = 58$ ) é o membro mais abundante da série dos elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras. Ele é caracterizado quimicamente como tendo dois estados de valência:  $\text{Ce}^{4+}$  denominado cérico e  $\text{Ce}^{3+}$  denominado ceroso. Suas propriedades químicas proporcionam muitos usos tecnológicos. O íon cérico é um poderoso agente oxidante, mas quando associado com o oxigênio, um agente ligante fortemente coordenativo, ele é completamente estabilizado tornando-se óxido de cério,  $\text{Ce}^{4+}\text{O}_2$  (também chamado céria). Esta é a forma do cério mais utilizada<sup>42</sup>. O cério é capaz de formar os seguintes óxidos  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e os sub-estequiométricos  $\text{CeO}_{(2-x)}$  sendo  $x$  a deficiência de oxigênio. Uma das particularidades do cério é a proximidade entre as energias do nível interno 4f com os níveis externos 5d e 6s, o que permite alteração da ocupação dos níveis com pequena quantidade de energia. Este fato conduz a possibilidade de duplo estado de valência do cério: o trivalente ( $4f^1$ ) e o tetravalente ( $4f^0$ )<sup>43</sup>.

#### 2.1.1 Configuração eletrônica do Ce

A configuração eletrônica do cério, no estado fundamental, consiste de um caroço de xenônio [Xe], três elétrons da banda de condução  $[(6s5d)^3]$  e um elétron localizado [4f], que pode ser escrita como: [Xe]  $(6s5d)^3 4f^1$ . Os elétrons do caroço de Xe participam apenas em algumas medições espectroscópicas que

envolvam fótons de alta energia. Os elétrons da banda de condução são os que dão coesão ao metal e o elétron 4f pode ser considerado como o responsável pelas propriedades magnéticas. Esta configuração eletrônica é válida para qualquer terra rara desde Ce até Lu, com variação apenas no número de elétrons 4f<sup>n</sup> ( $1 \leq n \leq 14$ )<sup>44</sup>. Ce é o segundo e mais reativo membro da série dos lantanídeos. Ele é bastante eletropositivo e tem predominantemente um caráter iônico, devido ao baixo potencial de ionização para a remoção dos três elétrons mais fracamente ligados. As energias são tais que para todos os lantanídeos o estado mais estável é o trivalente onde a configuração eletrônica é [Xe] 4f<sup>n</sup> e, especificamente, no caso do Ce, temos o Ce<sup>3+</sup> com a configuração [Xe]4f<sup>1</sup>.

Os elétrons 4f são blindados dentro dos orbitais e não são influenciados pela vizinhança química externa. Cabe ainda salientar que os orbitais 4f são fortemente localizados. Portanto, o comportamento químico de todos os íons lantanídeos trivalentes, incluindo o Ce<sup>3+</sup>, é muito similar.

Aumento relativo da estabilidade das camadas vazias 4f<sup>0</sup>, meio cheias 4f<sup>7</sup> e completamente cheias 4f<sup>14</sup>, podem para certos elementos, causar estados de oxidação diferentes do trivalente Ce<sup>3+</sup>. Isto permite que o estado tetravalente Ce<sup>4+</sup> com sua configuração [Xe]4f<sup>0</sup> (ver ref.41) também seja razoavelmente estável. Conseqüentemente, mesmo no cério metálico observa-se o fenômeno da flutuação de valência.

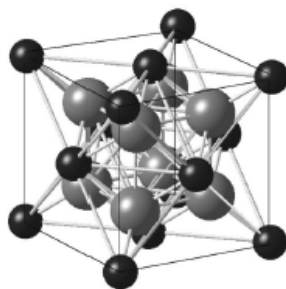
### 2.1.2 Dióxido de cério

O óxido de cério mais estável é o dióxido de cério, CeO<sub>2</sub>, também chamado céria ou óxido de cério<sup>42</sup>.

Filmes finos de CeO<sub>2</sub> exibem propriedades físicas peculiares tais como: constante de rede ( $a = 0,541$  nm) similar a do Si, alto índice de refração e transparência na região do visível e alta constante dielétrica. Por isto, filmes de CeO<sub>2</sub> são apropriados para aplicação em óptica, eletro-óptica, microeletrônica e dispositivos optoeletrônicos<sup>16</sup>.

Sua propriedade óptica tem levado a um intenso estudo das características eletrônicas de filmes finos e/ou nanoestruturados de  $\text{CeO}_2$ <sup>16</sup>.

Céria ( $\text{CeO}_2$ ) possui a estrutura fluorita,  $\text{CaF}_2$ , grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , com quatro cérios e oito oxigênios por cela unitária, com mostra a Figura 2.1.2.1<sup>45</sup>.



**Figura 2.1.2.1 - Estrutura cristalina da rede fluorita cúbica ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) de  $\text{CeO}_2$ . Átomos Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas, respectivamente<sup>45</sup>.**

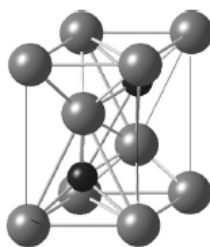
A estrutura cristalina do  $\text{CeO}_2$  é estável até mesmo em forma subestequiométrica, isto é, deficiente em oxigênio ( $\text{CeO}_{2-x}$ ,  $0 \leq x \leq 0,4$ )<sup>16</sup>.

Ambos os óxidos de Ce são compostos refratários, os quais são opticamente transparentes na região do espectro visível e altamente absorventes na região do ultra-violeta.

### 2.1.3 Sesquióxido de cério ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ )

Pouco ainda se sabe de forma inequívoca sobre as propriedades do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , embora amplamente discutido em várias publicações<sup>45</sup>. Há, por exemplo, resultados de experimentos de fotoemissão e análises baseadas no modelo das impurezas de Anderson, mostrando que Ce em  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  está no estado trivalente<sup>45</sup>. Skorodumova *et al.*<sup>45</sup> concluíram que o mecanismo de transição de  $\text{CeO}_2$  para  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  está ligado à geração de vacâncias de oxigênio.

Experimentos realizados para verificar as propriedades magnéticas do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , mostraram que este óxido é antiferromagnético com uma temperatura Néel de aproximadamente 9K<sup>45</sup>.



**Figura 2.1.3.1 - Estrutura cristalina da rede hexagonal (P3M1) do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Ce e O são mostrados como esferas pretas e cinzas respectivamente<sup>45</sup>.**

O sesquióxido de Ce,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , possui uma rede hexagonal com grupo espacial  $\bar{P}3m1$ , dois átomos de cério e três de oxigênio por cela unitária, com uma razão c/a igual a 1,55<sup>45</sup>, como mostra a Figura 2.1.3.1<sup>45</sup>.

## 2.1.4 Aplicações do Ce

São inúmeras as áreas de aplicações tecnológicas do cério<sup>42, 46</sup>, tais como:

- Metalurgia,
- Vidros e cerâmicas,
- Catálise de oxidação de poluentes,
- Materiais luminescentes.

Em cada uma dessas áreas existe um grande número de materiais, onde o Ce está presente em maior ou menor quantidade. Para um detalhamento maior ver referências [44] e [47]. As duas mais destacadas aplicações industriais e atuais do óxido de cério são como agente catalítico para o tratamento de gases de exaustão de automóveis e como agente inibidor de corrosão para alumínio e aço inoxidável<sup>47, 48, 49, 50, 51</sup>.

## 2.2 Eletroquímica

O trabalho aqui apresentado usa o processo de eletrodeposição. Denomina-se como deposição eletrolítica ou eletrodeposição a técnica de fabricação de amostras que consiste em provocar, mediante a passagem de



corrente elétrica, a redução sobre um substrato, denominado eletrodo de trabalho (WK), de determinados elementos presentes no eletrólito.

Nesse trabalho a eletrodeposição é realizada no modo potencioestático em meio eletrolítico aquoso, sendo utilizado um eletrodo de referência auxiliar. Na seção 3.3 será detalhado o processo da fotoeletrodeposição dos filmes de  $\text{CeO}_2$  com e sem peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) na solução como aditivo.

### 2.2.1 Nucleação e Crescimento

Nos primeiros momentos do processo de formação de filmes finos, ou seja, o processo de nucleação, um número suficientemente grande de íons metálicos se fixa de modo permanente sobre o substrato. A partir daí ocorre uma série de fenômenos de pós-nucleação ou crescimento que também influenciam nas características do filme em formação<sup>52</sup>. Assim, a etapa de nucleação é de grande relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho, normalmente, não é composto pelo mesmo material a ser depositado.

Em filmes eletrodepositados no modo potencioestático, é possível monitorar os processos de nucleação e crescimento através do acompanhamento da evolução da corrente no tempo. No processo inicial da nucleação é em geral observado um grande aumento na intensidade de corrente, denominada pico de nucleação. A seguir, essa corrente tende a diminuir conforme o processo de coalescência for dominando, atingindo em alguns casos um valor quase-estacionário (depósitos condutores) após um dado intervalo de tempo, ou sofrendo parcial ou total inibição (depósitos isolantes) em outros casos, porém, um regime estacionário pode ser estabelecido ao atingir-se o limite difusional. O modelo mais empregado na literatura para descrever o formato de tais curvas de corrente é o modelo proposto por Scharifker e Hills<sup>53</sup>, o modelo SH. Segundo este modelo os metais se depositariam em substratos compostos de materiais diferentes a partir da formação progressiva ou instantânea de núcleos de crescimento. Na nucleação progressiva os núcleos de crescimento vão surgindo

sucessivamente durante o processo de deposição. Na nucleação instantânea os núcleos de crescimento são formados simultaneamente ao se aplicar um potencial à célula eletroquímica. Não raro são os casos onde se observa uma nucleação mista. O modelo SH é o que melhor se adapta ao processo de nucleação e crescimento em células eletroquímicas.

Neste trabalho foi utilizado substratos de silício comerciais dopados com boro (tipo p), onde a camada nativa de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) é removida por imersão em solução de ácido hidrófluorídrico imediatamente antes de cada experimento eletroquímico. Esse procedimento também promove uma estabilização das ligações químicas pendentes de silício da superfície com átomos de hidrogênio: reconstrução de superfície com terminação de átomos de hidrogênio<sup>54,55</sup>. Isso permite a redução catódica de íons de Ce e de outros metais (Mn, Fe, Co, Cu) sobre o Si através da descarga de portadores (buracos) fotogerados a partir da borda da banda de valência e/ou níveis de estados de superfície sobre barreiras de energia com baixos sobre-potenciais de eletrodeposição. Ou seja, a ruptura das ligações Si-H e transferência de carga entre os íons de Ce e outros metais com o Si ocorre em baixos valores de sobre-potencial. Neste caso, denominamos baixos sobre-potenciais em relação ao sobre-potencial necessário para a eletrólise da água, onde há significativa evolução de bolhas de gás de hidrogênio.

Cabe salientar, portanto, que as eletrodeposições sobre superfícies de silício com terminações de hidrogênio são realizadas em ambiente sob iluminação controlada com luz visível fornecida por uma lâmpada dicrômica 12V/50W (espectro de emissão distribuído entre 400 e 700 nm), sendo os fotoelétrons no Si (gap de banda de energia de 1.1 eV) gerados a partir de comprimentos de onda inferiores a 1100 nm. Finalmente, é importante mencionar que a eletrodeposição sobre semicondutores tende a iniciar a partir de defeitos superficiais e crescimento propriamente dito segue o modo Volmer–Weber<sup>56,57,58,59</sup>, ou seja, nucleação aleatória de ilhas tridimensionais. Isso gera filmes finos que promovem recobrimento uniforme do substrato apenas quando suficientemente espessos e com uma morfologia de superfície caracterizada pela

superposição de grânulos com tamanhos que vão desde a escala de dezenas de nanômetros até vários micrometros.

## 2.3 Fundamentos da eletrodeposição de filmes finos de $\text{CeO}_2$

No processo de eletrodeposição da céria há uma competição entre íons de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  presentes no eletrólito. Esta competição depende dos aditivos utilizados na solução aquosa, valor do pH e potencial aplicado para a eletrodeposição. Utilizamos água bidestilada não de-aerada para a obtenção das soluções. O diagrama de Pourbaix<sup>60</sup> indica que  $\text{CeO}_2$  é estabilizado em soluções aquosas para pH acima de 10 sob potenciais anódicos maiores que 500 mV em relação ao eletrodo de referência padrão de hidrogênio. Neste caso, a deposição anódica tende a formar filmes finos com uma estequiometria próxima a do  $\text{CeO}_2$ . Deposição anódica de  $\text{CeO}_2$  em solução aquosa é difícil e não é direta, exigindo, por exemplo, a utilização de aditivos para o ajuste do pH da solução eletrolítica<sup>60</sup>.

Inúmeros trabalhos também mostram ser possível a eletrodeposição de  $\text{CeO}_2$  mediante a aplicação de potenciais catódicos em soluções aquosas. Por exemplo, A. J. Aldykiewicz *et al.*<sup>61</sup> demonstrou que óxido de cério pode ser depositado catodicamente em um eletrólito contendo íons  $\text{Ce}^{3+}$ . O principal mecanismo químico da deposição envolve a redução do oxigênio molecular presente no eletrólito, por exemplo, através da adição de peróxido de hidrogênio. Na eletrodeposição catódica em soluções com  $\text{pH} < 8$  há a presença de uma mistura de estados de oxidação  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . No entanto, quando disponibilizamos oxigênio na solução, adicionando peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou borbulhado ar na solução, ou quando o filme é exposto ao ar por algum tempo, a concentração de  $\text{Ce}^{4+}$  aumenta devido à oxidação espontânea dos íons de  $\text{Ce}^{3+}$  presentes<sup>62</sup>.

Feng-Bin Li *et al.*<sup>63,64</sup> estudaram a deposição de filmes de óxido de cério em superfícies regularmente onduladas com microscopia de força atômica *in situ*. A eletrodeposição foi realizada no modo potenciostático catódico a partir de soluções aquosas de  $\text{CeCl}_3$ . O pH da solução foi ajustado com  $\text{HCl}$  e  $\text{NaOH}$  para

um valor de 5,6. A solução foi saturada com ar. Um resultado importante desse estudo foi demonstrar a formação junto a interface eletrodo/eletrólito de um gel constituído de um complexo de cério ( $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ ) durante a deposição do óxido de cério.

Zhitomirski *et al.*<sup>65</sup> obtiveram a eletrodeposição de filmes de céria ( $\text{CeO}_2$ ) sobre substrato de Ni e céria dopada ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ ) sobre substrato de Ni e Ni-YSZ usando potenciais catódicos a partir de soluções contendo  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{GdCl}_3$ . O solvente dessas soluções foi álcool etílico misturado com água. As soluções foram saturadas com ar ou, simplesmente, foi adicionado à solução uma quantidade apropriada de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os experimentos revelaram que depósitos mais aderentes e uniformes eram obtidos a partir de soluções aquosas contendo cloretos.

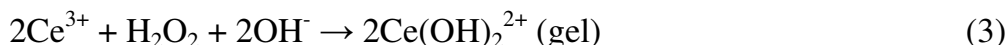
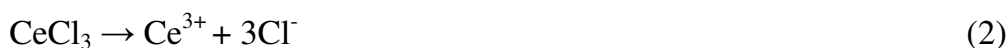
Naoyuki fujita *et al.*<sup>66</sup> obtiveram a eletrodeposição catódica de filmes de Co-Ce-O a partir de uma solução aquosa contendo  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CeCl}_3$  e glicina como aditivo para evitar a formação de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . O catodo (eletrodo de trabalho) usado foi vidro com revestimento de óxido de estanho (NESA glass). Durante a eletrodeposição a solução foi saturada com oxigênio usando o recurso de borbulhamento de ar.

Mais recentemente, Yoshino *et al.*<sup>67</sup> obtiveram a eletrodeposição catódica de filmes óxidos de Ce-Co a partir de uma solução aquosa contendo  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  em várias razões molares. Como solvente da solução foi utilizado na solução 0,05 mol/L de NaOH e o eletrodo de trabalho usado foi vidro com revestimento de ITO (indium-tin oxide). Porém, o uso de soluções aquosas contendo nitratos resultou em depósitos com baixa adesão ao substrato.

Neste trabalho, optou-se pela eletrodeposição sobre *wafers* comerciais (Virginia Co.) de Si usando-se potenciais catódicos.

Foram utilizadas neste trabalho duas soluções eletrolíticas: soluções aquosas de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com e sem peróxido de hidrogênio ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com 20 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

De acordo com a literatura, o conjunto global de reações em meio aquoso que leva a formação do óxido de cério é descrito como<sup>63,66</sup>:



A Eq. (1) descreve o equilíbrio do oxigênio molecular e o peróxido de hidrogênio, enquanto a Eq. (2) descreve a dissociação do cloreto de cério com a formação de íons de  $\text{Ce}^{3+}$  e de cloro. Na Eq. (3) é descrita a formação junto a interface catodo/solução de um gel de cério que é essencialmente constituído pela espécie iônica  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ . Finalmente, na Eq. (4) temos a formação do  $\text{CeO}_2$  sobre o eletrodo de trabalho através da redução  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  em presença do íon hidroxila.

Antes da aplicação de um potencial eletroquímico a reação (4) não ocorre e nenhum gel é, em princípio, formado na interface catodo/solução. A partir da aplicação de um potencial eletroquímico começa a formação do gel de cério, onde predomina a espécie iônica  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ . Esse gel tende a acumular-se e recobrir toda a superfície do eletrodo. Sob tais circunstâncias, núcleos de óxido de cério sólido somente podem surgir e crescer a partir dessa massa de gel<sup>64</sup>.

Após as eletrodeposições ou quando deixadas envelhecer ao ar, as soluções aquosas de  $\text{CeCl}_3$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  tendem a formar um precipitado de  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  de cor amarelada, já as soluções aquosas sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  permanecem incolores. O composto  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  formado a partir dos íons  $\text{Ce}^{3+}$  tende a oxidar-se na água para formar um precipitado  $\text{CeO}_2$ <sup>60</sup>.

Neste trabalho, será apresentado os resultados obtidos para os depósitos de filmes fabricados a partir de soluções de  $\text{CeCl}_3$  com e sem peróxido de hidrogênio como aditivo na solução<sup>68</sup>.

# Capítulo 3

## Procedimentos experimentais

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na preparação dos substratos usados como eletrodo de trabalho nas eletrodeposições, a preparação das soluções eletrolíticas com e sem peróxido de hidrogênio, a montagem da célula eletroquímica e a determinação dos parâmetros envolvidos na eletrodeposição. Em seguida, apresentamos o detalhamento das principais técnicas de caracterização utilizadas e os princípios básicos de algumas análises experimentais de caracterização químico-estrutural e magnética dos depósitos.

### 3.1 Preparação do substrato ou eletrodo de trabalho

Foi utilizado como eletrodo de trabalho (wk) substratos compostos por pedaços retangulares de Si com áreas entre  $4 \times 5 \text{ mm}^2$  e  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Foram usados *wafers* comerciais de Si com uma única face polida com orientação nominal  $\langle 001 \rangle \pm 0.5^\circ$ , fornecidos pela Virginia Co, U.S.A. Estes substratos possuem dopagem com boro (tipo p) com resistividade elétrica de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  à temperatura ambiente.

Os cortes e clivagens foram feitos usando uma ponta de diamante para criar riscos de delimitação de áreas na parte polida do substrato. Após cortados, os retângulos de silício foram lavados, para a remoção de pequenas partículas devido ao corte, em álcool etílico numa cuba de ultra-som por 10 minutos. Após lavados, os retângulos de silício foram enxaguados com água bidestilada e secos ao ar. Após esse procedimento os retângulos de silício foram imersos em solução de ácido hidrofúorídrico para a retirada da camada de óxido de silício nativa. Após a limpeza com HF, é realizado o contato elétrico com uma liga de gálio-

alumínio (Ga-Al) na face rugosa posterior do *wafer* de silício. Este procedimento permite diminuir a resistência da junção metal-semicondutor, necessário para a fixação dos retângulos de silício sobre um suporte metálico de inox de aproximadamente 2 cm de largura por 10 cm de comprimento. Uma solução coloidal de prata (cola prata comercial) foi utilizada para auxiliar a fixação mecânica e elétrica. Esta haste metálica é então recoberta com fita plástica adesiva deixando exposta apenas a região escolhida para eletrodeposição no centro do retângulo de silício. Neste estágio a haste de inox revestida com fita adesiva com área descoberta de silício livre encontra-se pronta para utilização nos experimentos eletroquímicos. Esta é a montagem do nosso eletrodo de trabalho.

Imediatamente antes de inserirmos o eletrodo de trabalho na solução eletrolítica, coloca-se o eletrodo de trabalho com a parte do silício livre sobre vapor do ácido hidrófluorídrico, por aproximadamente 2 min. para a limpeza de óxido residual eventualmente formado e para que as ligações químicas pendentes da superfície de silício sejam passivadas com terminação de átomos de hidrogênio<sup>54,55</sup>, conforme já mencionado na Seção 2.2.1.

### 3.2 Preparo da solução eletrolítica

Utilizamos no preparo das soluções eletrolíticas água bi destilada e reagentes químicos da marca Merck categoria pró-análise: cloreto de cério heptahidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) que em meio aquoso dissocia-se formando íons de  $\text{Ce}^{3+}$  e 20 mmol/L de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 70 volumes em água), para disponibilizar oxigênio na solução propiciando um ambiente mais oxidante para os depósitos. Depósitos obtidos de soluções contendo 20 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram crescidos com valores de pH variando entre 4.0 e 3.5 sob um potencial catódico aplicado de -1000 mV (V versus eletrodo de referência de Ag/AgCl) usando um tempo de depósito de 600 segundos. Nestas soluções com peróxido de hidrogênio o valor do pH inicial de  $4.0 \pm 0.5$  que progressivamente diminui para  $3.5 \pm 0.5$

após aproximadamente 600 segundos. Para as soluções sem peróxido de hidrogênio o valor do pH inicial de 5.6 decai durante a deposição e se estabiliza em valores de pH de aproximadamente  $4.5 \pm 0.5$ . Para soluções sem peróxido de hidrogênio as densidades de correntes são maiores em relação às densidades de corrente das soluções com peróxido de hidrogênio. Buscando potenciais catódicos de deposição próximos ao máximo da onda de nucleação, determinada através de análises voltamétricas, e a obtenção de quantidades de carga elétrica, determinada através de análises cronoamperométrica, similares as obtidas nas eletrodeposições em presença de peróxido de hidrogênio, os depósitos feitos a partir de soluções sem peróxido de hidrogênio foram crescidos em potencial catódico de -1200 mV (V versus eletrodo de referência de Ag/AgCl) com tempo de depósito de 300 segundos. Após a deposição, todos os eletrodos de trabalho foram removidos da célula eletroquímica e lavados com água bi destilada e em seguida secados com um jato de ar quente. Todos os depósitos discutidos neste trabalho são aderentes, uniformes e transparentes em soluções sem adição de peróxido de hidrogênio e translúcidos em soluções com peróxido de hidrogênio.

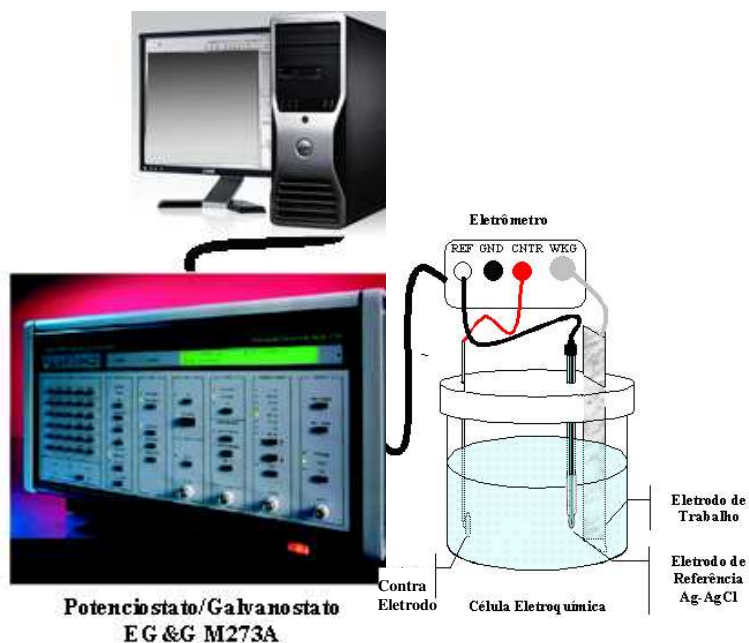
As soluções foram preparadas misturando-se 800  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sem e na presença de 20 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com água bi destilada em um balão de vidro de 250 ml. Os sais foram completamente diluídos agitando-se o balão e em seguida era medido o pH da solução. Então, procedíamos à eletrodeposição. Tendo em vista a intenção de depositar o óxido de cério, nenhum procedimento para de aeração da solução foi realizado.

### 3.3 Arranjo experimental da fotoeletrodeposição

Os filmes foram fotoeletrodepositados sob condições potenciostáticas, utilizando-se um potenciostato/galvanostato (EG&G modelo 273A) controlado por um microcomputador através do software dedicado fornecido pela EG&G. Uma célula eletrolítica convencional de placas paralelas estacionárias foi utilizada. Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma câmara



escura. Durante a eletrodeposição o eletrodo de trabalho foi constantemente iluminado com uma lâmpada halógena dicróica de 12 V - 50 W, modelo Decostar 51S, marca Osram. Portanto, a eletrodeposição foi assistida por iluminação com luz visível (espectro de emissão distribuído entre 400 e 700 nm). Há formação de portadores de carga junto à superfície do Si (cujo *gap* de banda de energia é 1.1 eV) em contato com a solução eletroquímica. Como ânodo no contra-eletrodo foi utilizado um disco de platina de 2,8 cm<sup>2</sup> de área. O eletrodo de referência utilizado foi do tipo comercial combinado pH e Ag/AgCl/ 1M KCl (marca Mettler-Toledo). Os potenciais utilizados neste trabalho são referentes a este eletrodo de referência (-222 mV em relação ao eletrodo normal padrão de hidrogênio). Na Figura 3.3.1 apresentamos um esquema do arranjo eletroquímico utilizado nesse trabalho.



**Figura 3.3.1 – Esquema do sistema de eletrodeposição utilizado mostrando o potenciostato controlado por computador e esquema da célula eletroquímica com volume 300 ml. No esquema, temos WKG o cátodo ou eletrodo de trabalho, CNTR é o ânodo ou contra eletrodo de platina e REF é o eletrodo de referência de Ag/AgCl.**

Foram realizadas diversas medidas de varredura de potencial (voltametrias) no tempo. As varreduras tiveram início em voltagem nula na direção catódica até um potencial de -1500 mV para soluções com peróxido de hidrogênio e -2000 mV para soluções sem peróxido de hidrogênio, retornando na direção anódica até o potencial de 0 mV. A taxa da varredura do potencial

utilizada foi de 20mV/s. Os crescimentos dos depósitos foram todos acompanhados por cronoamperometrias.

### **3.4 Irradiação iônica**

Descreve-se nesta seção princípios da irradiação iônica utilizada para a modificação dos depósitos elaborados. Esta seção está dividida em duas subseções: (1) na subseção 3.4.1 descrevemos o princípio básico da irradiação iônica e (2) na subseção 3.4.2 mostramos algumas simulações realizadas com o software SRIM referente à irradiação iônica com íons de  $Mn^+$  e  $Ne^+$  em filmes de céria.

Para o nosso estudo, numa primeira etapa, escolhemos o processo de irradiação com íons de  $Ne^+$ , já que nossos filmes têm caráter predominantemente policristalino e os íons de  $Ne^+$  provocam defeitos mais “amenos” nos filmes de  $CeO_2$ . Devido à fina espessura dos depósitos o processo final de frenagem dos íons e acumulação ocorreu quase que exclusivamente no interior dos substratos de silício.

Todos os experimentos de irradiação iônica foram realizados no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), na cidade Porto Alegre – RS, em colaboração mantida com o Prof. Dr. Lívio Amaral e Prof. Dr. Paulo Fichtner.

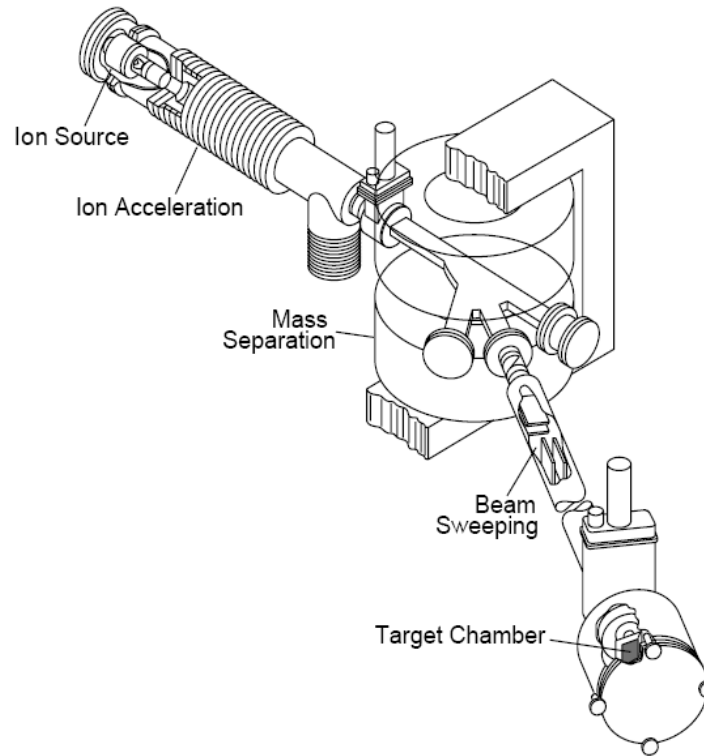
#### **3.4.1 Princípios básicos da irradiação iônica**

O processo de irradiação de materiais com feixe de íons resulta na introdução de átomos e geração de defeitos na superfície e numa região próxima ela. A implantação iônica ocorre em processos de irradiação iônica onde átomos ou moléculas são ionizados, acelerados em um campo elétrico e efetivamente implantados no material alvo. A interação do feixe de íons com a amostra promove inúmeras transformações nas propriedades da amostra bombardeada em

função das propriedades físicas que são sensíveis à presença de uma pequena quantidade de átomos, que normalmente são estranhos aos átomos da amostra bombardeada. Propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, térmicas, magnéticas, químicas, supercondutoras, dentre outras, são afetadas e podem até mesmo ser dominadas pela presença de tais átomos provenientes do feixe de íons. A utilização de íons com elevada energia oferece a possibilidade de introduzir uma grande variedade de espécies atômicas, independente de fatores termodinâmicos, tornando possível a obtenção de concentrações de impurezas e distribuições de interesse particular; em muitos casos, essas distribuições de outra forma não seriam possíveis.

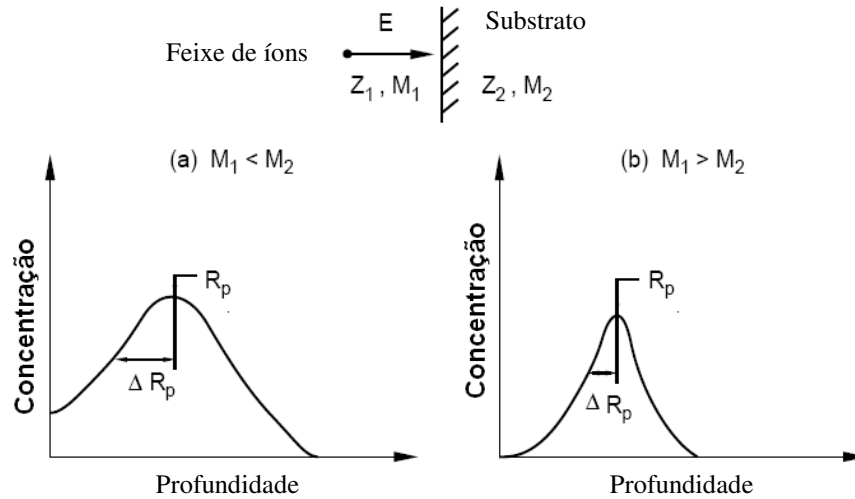
O recente interesse no processamento por feixe de íons tem sido focado em estudos de irradiação de íons, feixe com mistura de íons, transformações de fase induzidas por íons, e crescimento de filmes através da deposição de feixes de íons. Esses interesses têm sido estimulados pelas possibilidades de sintetizar novos materiais com aplicações potenciais em semicondutores, tribologia de materiais, controle de corrosão, preservação de alimentos e microeletrônica.

Em aplicações típicas, um feixe de íons dopante é acelerado através do potencial de 10-500 kV. O sistema de irradiação mostrado na Figura 3.4.1.1 ilustra os elementos básicos necessários nesta técnica: fonte de íons, coluna de aceleração, separador de massa e câmara-alvo. Com diferentes tipos de fontes de íons disponíveis, uma grande variedade de feixes pode ser produzida, com intensidades suficientes para fins de irradiação em tecnologias de circuitos integrados;  $10^{14}$ - $10^{15}$  íons  $\text{cm}^{-2}$  é uma dose de íons representativa. Dose de íon é definida como o número de íons implantados por  $\text{cm}^2$  na amostra. Alternativamente o termo fluência é usado em vez de dose. A densidade de corrente do feixe de íon é expressa em unidades de  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A taxa de dose ou fluxo é dado em unidades de  $\text{ions s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ .



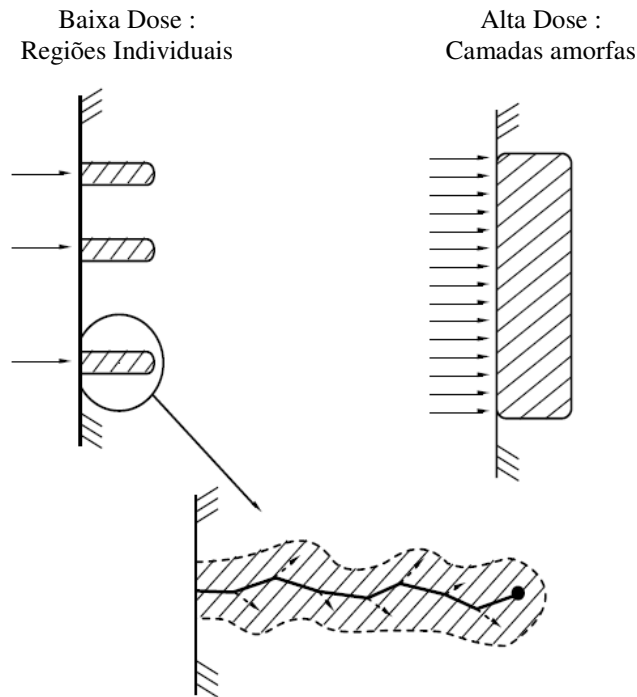
**Figura 3.4.1.1** - Exibe um desenho esquemático de um sistema de irradiação iônica, em que: (i) Ion Source = Fonte de íon, (ii) Ion Acceleration = Aceleração do íon, (iii) Mass Separation = Separação de massa, (iv) Beam Sweeping = Varredura do Feixe e (v) Target Chamber = câmara do alvo <sup>69</sup>.

Uma das considerações mais importantes em qualquer descrição de interações íon-sólido é a profundidade (alcance) de distribuição dos íons implantados. Uma grande quantidade de trabalhos experimentais e teóricos tem se dedicado à tarefa de compreensão dos processos que governam a distribuição de perda de energia, hoje é possível prever com bastante exatidão a maioria dos fatores envolvidos. Por exemplo, uma faixa de distribuição típica em um substrato amorfo de íons mono energéticos para doses de íons moderadas é aproximadamente de forma Gaussiana e pode, portanto, ser caracterizada por um perfil projetado,  $R_p$  e uma dispersão,  $\Delta R_p$ , sobre esse valor médio, como mostrado na Figura 3.4.1.2. A notação  $Z$  e  $M$  é utilizada para o número atômico e massa atômica, respectivamente, com um subscrito 1 indicando os íons incidente ( $Z_1$ ,  $M_1$ ) e o subscrito 2 denotando a amostra (ou alvo) bombardeada pelo feixe de íons. Por convenção, a energia do íon incidente é denotada por  $E_0$  ou por  $E$  sem um subscrito.



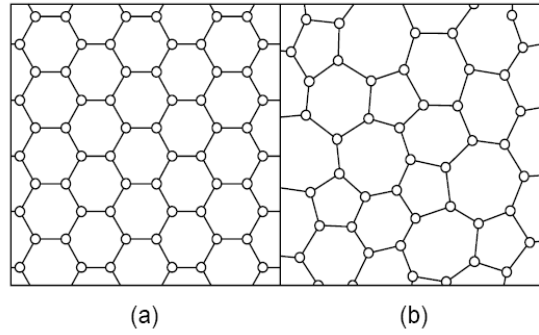
**Figura 3.4.1.2:** Distribuição em profundidade de átomos implantados em um alvo amorfo para os casos em no qual a massa dos íons é (a) menor que a massa dos átomos do substrato ou (b) maior do que a massa dos átomos do substrato. Para uma primeira aproximação, a profundidade média,  $R_p$ , depende da massa dos íons,  $M_1$ , e a energia incidente,  $E$ , enquanto a largura relativa,  $\Delta R_p / R_p$ , depende principalmente da razão entre a massa do íon e a massa do íon do substrato  $M_2$ <sup>69</sup>.

Desordem na rede e os danos sobre o substrato podem ser causados pela interação do feixe de íons incidente com o substrato. Quando o feixe de íons de elevada energia interage com os átomos da amostra eles são desacelerados através de violentas colisões com os átomos da rede, deslocando-os de suas posições na rede. Estes átomos deslocados por sua vez podem substituir outros, tendo como resultado a produção de uma região altamente desordenada em torno da trajetória do íon, como mostrado esquematicamente na Figura 3.4.1.3 para o caso de um átomo pesado implantado com energia típica de 10-100 keV. Em doses suficientemente altas, estas regiões desordenadas podem sobrepor-se, e uma camada amorfa ou cristalina metaestável pode ser formada.

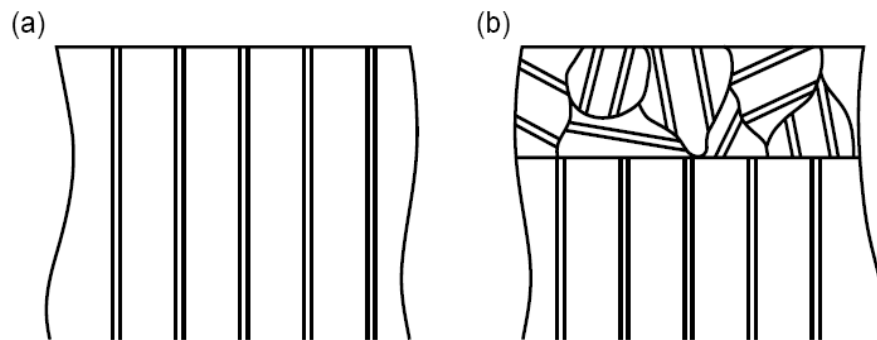


**Figura. 3.4.1.3** - Exibe a representação esquemática da desordem produzida em temperatura ambiente pela irradiação de íons pesados com energias de 10-100 keV. Para doses baixas, as regiões altamente desordenadas em torno da trajetória dos íons são espacialmente separadas umas das outras. O volume da região desordenada é determinado principalmente pelo alcance do íon e pela extensão dos átomos deslocados na rede (setas tracejadas). Em doses elevadas, as regiões desordenadas podem sobrepor se formando uma camada amorfa<sup>69</sup>.

A Figura 3.4.1.4 mostra o arranjo atômico esquemático para um sólido cristalino (a) e um sólido amorfo (b). Um sólido cristalino tem ordem atômica de longo alcance, um sólido amorfo tem ordem atômica de curto alcance (ordem entre os vizinhos mais próximos), mas nenhuma ordem de longo alcance. Em um mono cristal, a amostra é composta por átomos colocados em planos bem definidos e alinhados. A Figura 3.4.1.5 (a) mostra uma vista lateral de um monocristal, em que os planos de átomos são representados por pares de linhas paralelas. A amostra policristalina é constituída de pequenas regiões monocristalinas denominadas cristalitos, onde os planos atômicos estão desalinhados com relação àqueles dos cristalitos vizinhos. Uma camada policristalina sobre um substrato monocristalino é mostrada na Figura 3.4.1.5 (b).



**Figura 3.4.1.4 - Exibe o arranjo atômico esquemático de (a) um sólido cristalino e (b) um sólido amorfo.**



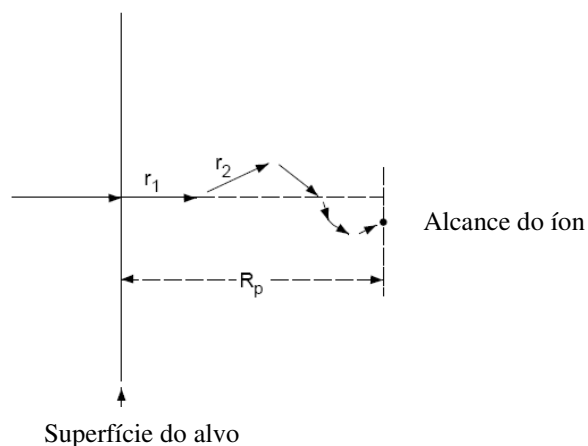
**Figura 3.4.1.5 - Exibe a representação esquemática para (a) um mono cristal com planos cristalográficos perpendiculares à superfície e (b) uma camada poli cristalina sobre um mono cristal<sup>69</sup>.**

Quando um íon energético penetra um sólido, ele sofre uma série de colisões com os átomos e elétrons no alvo. Nestas colisões a partícula incidente perde energia a uma taxa  $dE/dx$  que pode atingir até  $100 \text{ eV.nm}^{-1}$ , dependendo da energia, massa, e número atômico do íon incidente, bem como da massa, número atômico e densidade do material do substrato. O alcance  $R$  do íon é determinado pela taxa de perda de energia ao longo do caminho do íon.

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} \quad (3.4.1.1)$$

onde  $E_0$  é a energia do íon incidente que penetra no sólido. O sinal de  $dE/dx$  é negativo, pois representa a perda de energia por incremento do caminho, embora valores tabelados sejam dados como quantidades positivas.

Os principais parâmetros que regem o alcance ou a taxa de perda de energia são os da energia,  $E_0$ , o número atômico do íon,  $Z_1$ , e do número atômico,  $Z_2$ , do substrato, excluindo o efeito da orientação da rede cristalina. Como o íon incidente penetra o sólido, ele sofre colisões com átomos e elétrons do substrato, a distância percorrida entre colisões e a quantidade de energia perdida por colisão são processos aleatórios. Assim, todos os íons de um determinado tipo e energia incidente não têm o mesmo alcance. Em vez disso, há uma larga distribuição na profundidade de penetração dos íons individuais. Além disso, na irradiação de íons, não é a distância total  $R$  percorrida pelo íon que é de interesse, mas a projeção de  $R$  normal à superfície, ou seja, a profundidade de penetração ou alcance projetado  $R_p$  exibido na Figura 3.4.1.6.



**Figura 3.4.1.6** - Exibe a passagem de um íon energético em um sólido durante uma experiência de irradiação de íons, mostrando o caminho total do íon e, o alcance projetado,  $R_p$ . Como o íon viaja através do sólido, ele sofre colisões com os átomos-alvo estacionários, os quais desviam o íon de sua direção inicial<sup>69</sup>.

A taxa de perda de energia,  $dE/dx$ , de um íon energético que se desloca através de um sólido é determinada pelas interações coulombianas com os átomos e elétrons do substrato. É usual distinguir dois diferentes mecanismos de perda de energia: (1) colisões nucleares, na qual a energia é transmitida como



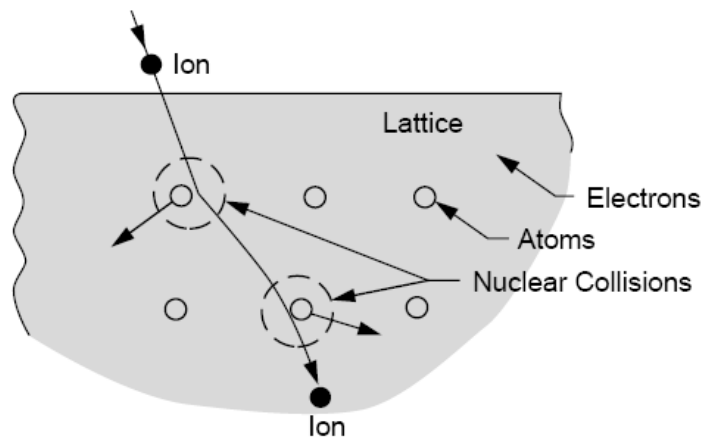
movimento de translação para um átomo-alvo como um todo, e (2) colisões eletrônicas, na qual a partícula em movimento excita ou ejeta elétrons dos átomos do substrato. Para a maioria dos propósitos, essa separação é conveniente, embora não seja estritamente verdadeira, é uma boa aproximação.

A taxa de perda de energia,  $\frac{dE}{dx}$ , pode ser expressa como:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (3.4.1.2)$$

Onde os subscritos  $n$  e  $e$  denotam colisões nucleares e eletrônicas, respectivamente.

Colisões nucleares podem acarretar grandes perdas de energia discretas e significativos desvios angulares da trajetória do íon, como mostra a Figura 3.4.1.7. Este processo é responsável pela produção da desordem da rede e pelo deslocamento de átomos de suas posições na rede com geração de vacâncias na rede. Colisões eletrônicas envolvem perdas de energia muito menores por colisão, insignificante deflexão da trajetória do íon, e insignificante desordem da rede, ocasionando ionização dos átomos do alvo, com conseqüente produção de raios-X, e a geração de fônons na rede. O resultado final e efetivo da perda de energia eletrônica é o aquecimento da amostra.



**Figura 3.4.1.7** - Exibe um íon incidente em uma estrutura cristalina sendo desviado devido a colisões nucleares com a rede de átomos e também perdendo energia em colisões com elétrons, em que: (i) Ion = Íon, (ii) Lattice = rede, (iii) Electrons = Elétrons, (iv) Atoms = Átomos e (v) Nuclear Collisions = Colisões Nucleares<sup>69</sup>.

A importância relativa dos dois mecanismos de perda de energia muda rapidamente com a energia  $E$  e o número atômico  $Z_1$  da partícula: frenagem nuclear predomina para baixa  $E$  e alto  $Z_1$ , enquanto que frenagem eletrônica predomina para alta  $E$  e baixo  $Z_1$ . Unidades típicas para a taxa de perda de energia é o elétron-volt por nanômetros ou  $\text{MeV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  <sup>69</sup>.

### 3.4.2 Simulações com o software SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter)

A seguir serão apresentadas algumas simulações computacionais para a perda de energia e alcance do feixe de íons de  $\text{Ne}^+$  e  $\text{Mn}^+$  quando estes interagem com o filme de  $\text{CeO}_2$ . A taxa da perda de energia do feixe de íons pode ser calculada computacionalmente com o software SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter disponível no endereço eletrônico: <http://www.srim.org/>) que considera o alvo como sendo amorfo, não levando em conta a estrutura cristalina do material.

Como exemplo, na Figura 3.4.2.1 temos as perdas de energia (poder de frenagem) dos íons ( $\text{Ne}^+$  e  $\text{Mn}^+$ ) na céria em função da energia do íon. Note que aqui não se considera a espessura da amostra, somente sua densidade. O poder de frenagem é fortemente nuclear para baixas energias ( $E < 50 \text{ keV}$  em geral) e à medida que a energia aumenta, a perda eletrônica cresce e supera a nuclear. Tal comportamento vem do fato que a perda de energia é diretamente proporcional à seção de choque do íon, a qual diminui com o aumento da energia (o comprimento de onda associado ao íon diminui quando a energia aumenta). As linhas verticais nas figuras marcam as energias utilizadas nas irradiações. Para o  $\text{Ne}^+$  observa-se que a perda de energia eletrônica é mais alta para ambas as energias utilizadas (90 e 200 keV). Isto é, íons de  $\text{Ne}^+$  com esta energia não são efetivos para a produção de defeitos estruturais. Já para o  $\text{Mn}^+$  com energia de

450 keV, a simulação mostra que a perda nuclear é mais importante, o que torna este íon mais interessante para indução de defeitos e transformações estruturais.

A profundidade média onde os íons de  $\text{Ne}^+$  e  $\text{Mn}^+$  param dentro do alvo é de 1500 e 3600 Å para o  $\text{Ne}^+$  de 90 e 200 keV, respectivamente. Para o  $\text{Mn}^+$  de 450 keV a profundidade média é de 3500 Å. A espessura do filme de  $\text{CeO}_2$  utilizada nas simulações foi de 500 Å. Desta forma, pode-se inferir que o feixe de íons passa através do filme, promovendo defeitos e transformações estruturais, e praticamente todos os átomos do feixe de íons se depositam no substrato do filme.

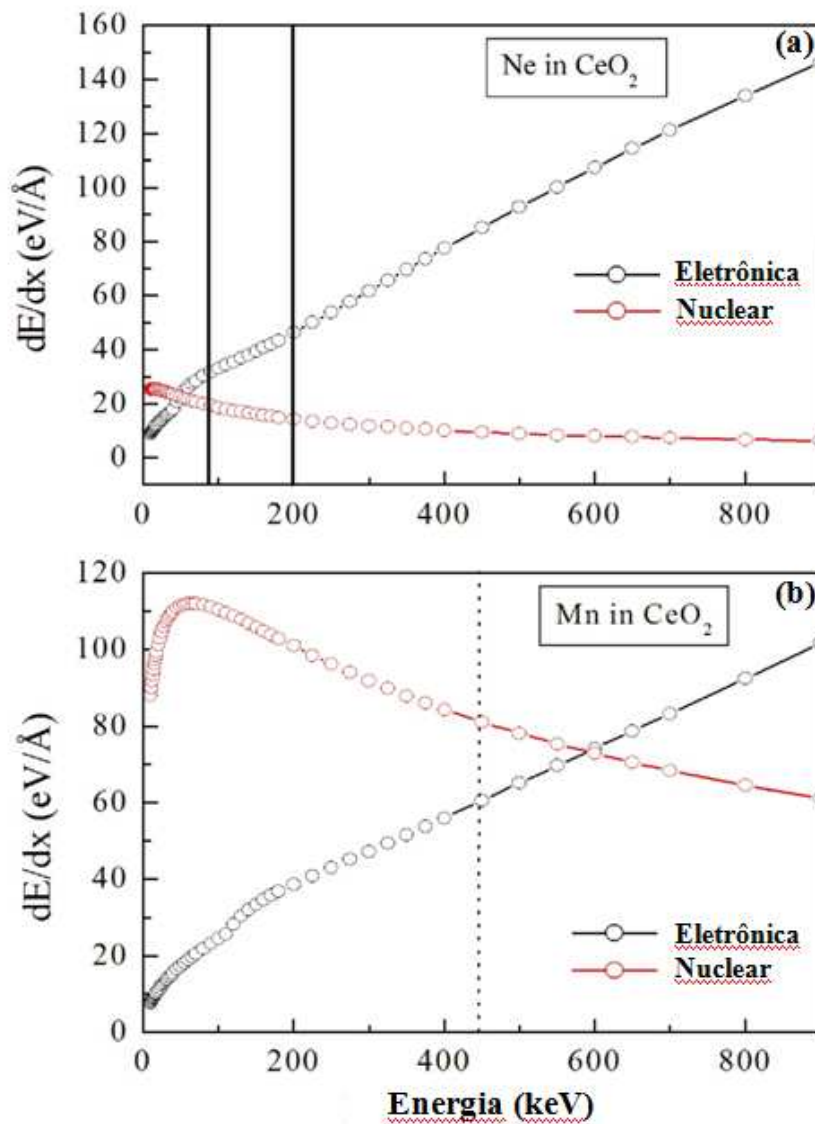


Figura 3.4.2.1 - Exibe as perdas de energia, ocorridas a partir da interação do feixe de íons com o filme de cérta, em função da energia do íon calculada com SRIM. (a) feixe de íons de Ne com energias de 90 e 200 keV, (b) Feixe de íons de Mn com energia de 450 keV.

As Figuras 3.4.2.2 e 3.4.2.3 mostram a quantidade de vacâncias geradas pela irradiação com o Ne e Mn, desconsiderado os processos térmicos que induzem recozimentos e (re)cristalização e desconsiderando eventual efeito de desgaste superficial. Cabe salientar que o número efetivo de vacâncias geradas pode reduzir-se a 10 ou 30 % dos valores calculados. A Figura 3.4.2.2 exibe os resultados das simulações das quantidades de vacâncias de cério geradas em função da profundidade. Pode-se observar que o íon de Mn gera bem mais vacâncias do que o íon de Ne, o que está qualitativamente de acordo com os gráficos das perdas de energia. No caso do  $\text{Mn}^+$  o perfil de danos ao longo da espessura do filme não é uniforme, cresce à medida que penetra na amostra. Isso acontece porque ao passo que ele viaja dentro da céria, ele perde energia e sua seção de choque nuclear aumenta, ou seja, aumenta a probabilidade de colisões nucleares.

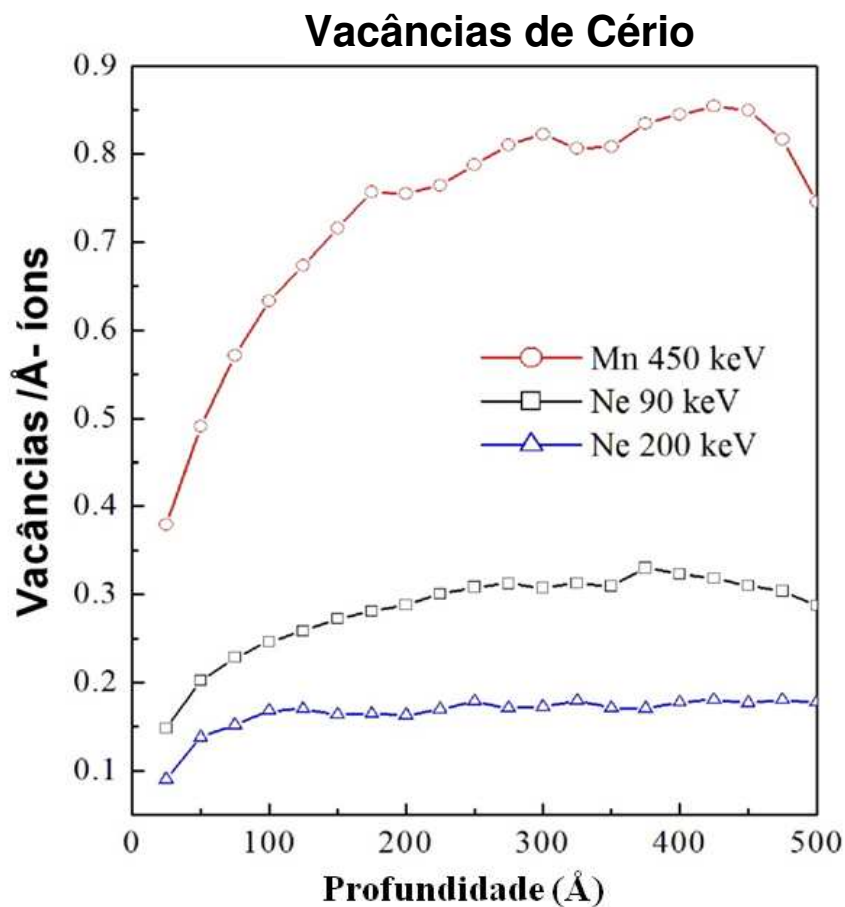
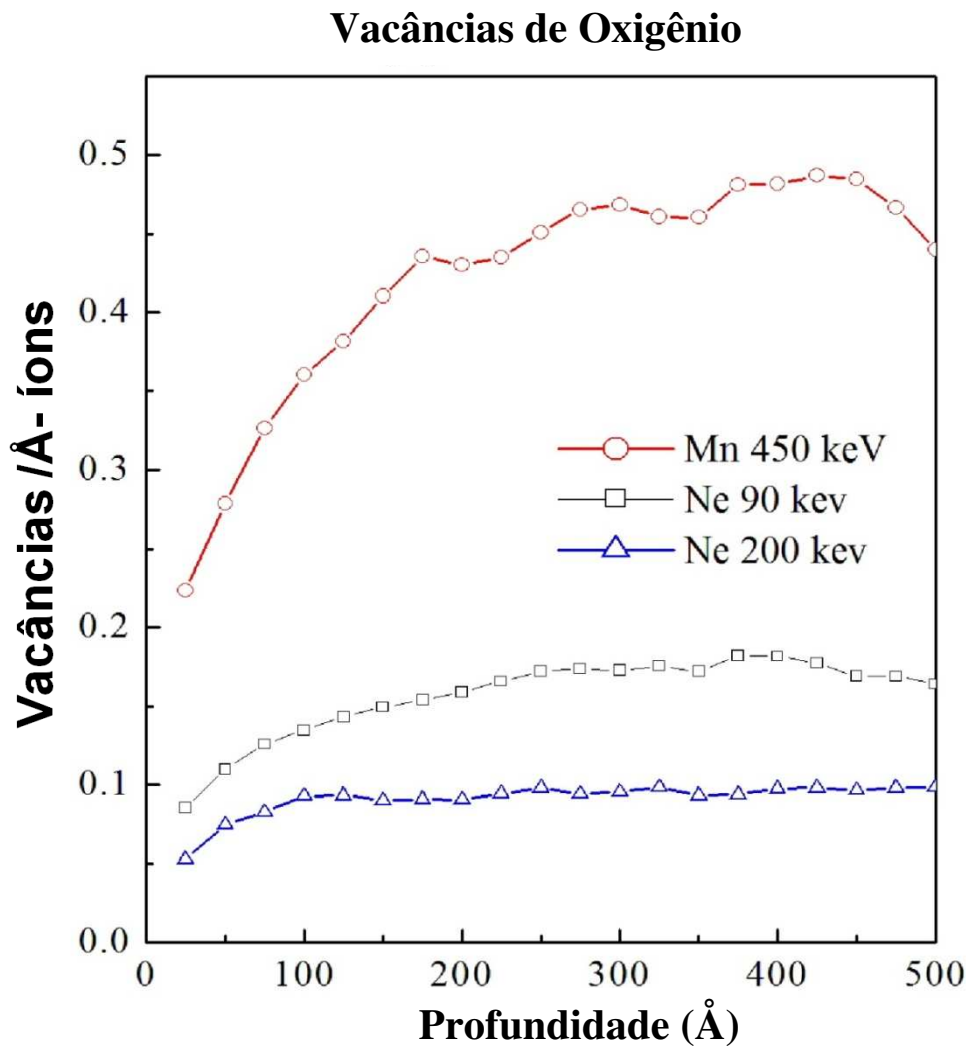


Figura 3.4.2.2 - Simulações das quantidades de vacâncias de cério geradas pelos íons Mn ( $E = 450$  keV) e Ne ( $E = 90$  keV e  $E = 200$  keV) em função da profundidade.

Na Figura 3.4.2.3 são mostradas as vacâncias de oxigênio geradas pela irradiação. Da mesma forma que na figura 3.4.2.2 o íon de Mn produz muito mais vacâncias que o íon de  $\text{Ne}^+$ . Porém, a quantidade de vacâncias geradas se reduz praticamente à metade, em relação às vacâncias de céria geradas pelos mesmos íons. Isto é coerente porque o tamanho do átomo de oxigênio é bem menor que a do cério, o que diminui a probabilidade de colisão nuclear.



**Figura 3.4.2.3 – Simulações das quantidades de vacâncias de oxigênio geradas pelos íons Mn ( $E = 450 \text{ keV}$ ) e Ne ( $E = 90 \text{ keV}$  e  $E = 200 \text{ keV}$ ) em função da profundidade.**

Assim, quando o íon penetra o material, sua velocidade é muito alta e conseqüentemente a seção de choque de espalhamento nuclear direto é muito baixa. Desta forma, o íon percorre o sólido e é continuamente desacelerado por colisões com os elétrons. Quando a energia do projétil é diminuída para algumas

dezenas de keV, a seção de choque nuclear aumenta e a frenagem nuclear torna-se o mecanismo mais importante, sendo responsável pela dispersão angular do feixe de íons. A contribuição de cada um destes mecanismos em um processo de irradiação iônica é definida pelas características do alvo e pelos parâmetros utilizados no bombardeamento.

### **3.5 Detalhamento das principais técnicas de caracterização utilizadas**

Descrevemos a seguir os princípios básicos de algumas técnicas de caracterização químico-estrutural e magnética empregadas para o desenvolvimento desta tese. O objetivo desta seção é facilitar a apresentação dos resultados experimentais e suas análises e discussão no Capítulo 4. Aproveitamos ainda esta seção para descrever os equipamentos utilizados e os laboratórios a que tivemos acesso para realizar as caracterizações.

#### **3.5.1 Princípios da espectroscopia de fotoemissão**

A Figura 3.5.1.1 mostra, como exemplo, um espectro de fotoemissão de elétrons gerado através de excitação por raios X de uma fonte de raios X convencional de Mg obtido para um depósito de céria dopado com cobalto. A análise XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy) foi realizada no Laboratório de superfícies e Interfaces (LSI) da UFPR, usando o equipamento ESCA3000 da VG Microtech. Este espectro de XPS é tipicamente utilizado para a inspeção de depósitos que neste caso foi intencionalmente dopado com cobalto. Nesta figura estão identificados alguns picos de fotoemissão correspondentes aos níveis eletrônicos de caroço associados ao Si usado como substrato; bem como, picos de fotoemissão identificados como provenientes do Ce, Co e O do depósito. Neste caso, a região do espectro XPS associada aos fotoelétrons do O1s incluem tanto a contribuição do O incorporado ao depósito como ao O ligado ao Si. O sinal de fotoemissão associado ao C1s indica a formação de uma camada residual

contendo C adsorvido na superfície do filme. O desbaste da superfície do depósito por um feixe de íons de argônio dentro da câmara de análise revela a ausência de incorporação do C no depósito. Dentro do limite de sensibilidade do XPS se observa neste espectro que não há evidência da presença de contaminantes no depósito, tais como Cl e S presentes na forma de sais precursores  $\text{CeCl}_4$  e  $\text{CoSO}_4$  na solução eletrolítica. É importante salientar que apesar dos fótons de raios X penetrarem a superfície de uma amostra, os fotoelétrons que absorvem a energia dos fótons podem ser ejetados apenas de regiões pouco profundas a partir da superfície da amostra. Neste experimento, a radiação utilizada foi a linha  $K_\alpha$  do Mg cuja energia é 1253,6 eV e a resolução em energia é  $\sim 0,8$  eV. O analisador de energia hemisférico foi posicionado para a coleta de fotoelétrons num ângulo de emissão de  $45^\circ$ . A profundidade de escape dos fotoelétrons é tipicamente inferior a 2 nm.

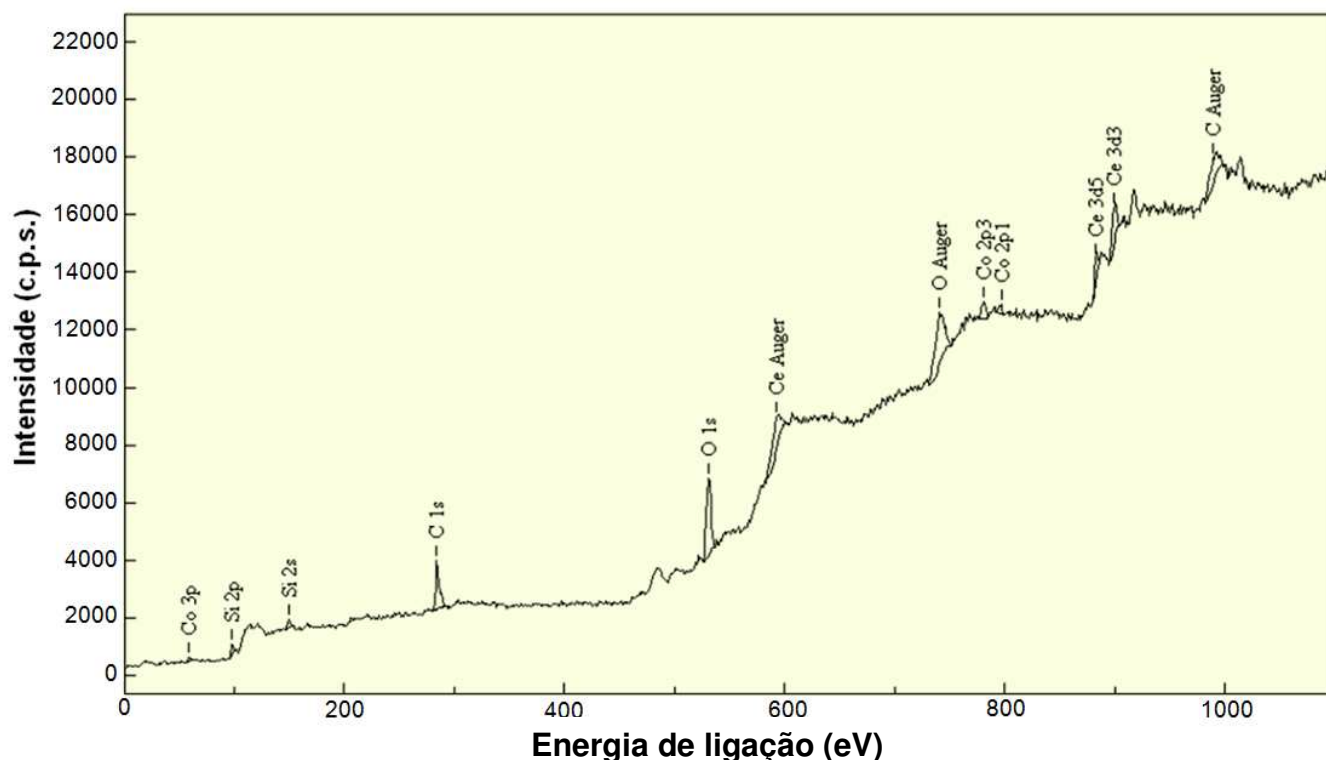


Figura 3.5.1.1 – Espectro XPS de inspeção (*survey*) para uma amostra de  $\text{CeO}_2$  dopada com Co tomado usando fótons de 1253 eV (radiação Mg  $k_\alpha$ )<sup>70</sup>.

Em geral, para filmes de  $\text{CeO}_2$  a análise de XPS deve ser mais cuidadosa visto que a valência do Ce pode flutuar entre  $\text{Ce}^{4+}$  (CeIV) e  $\text{Ce}^{3+}$  (CeIII). Assim, é

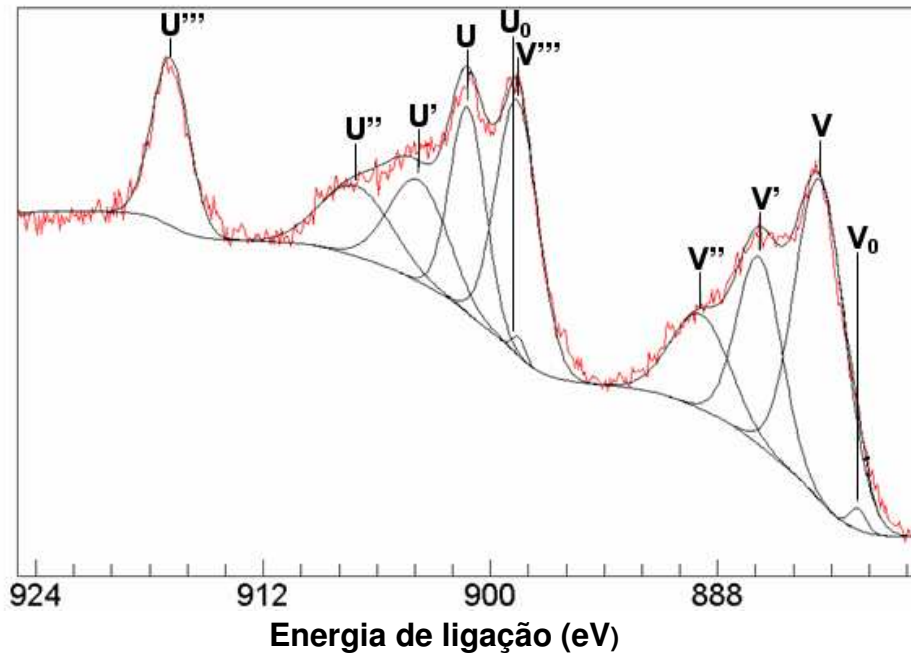
apresentado a seguir um breve resumo dos detalhes mais importantes necessários a compreensão de um espectro de XPS de depósitos de  $\text{CeO}_2$  preparados por eletrodeposição.

Espectro de XPS na região de fotoemissão do Ce 3d típico é apresentado na Figura 3.5.1.2. Nele observa-se a presença de ao menos 10 picos de fotoemissão, rotulados de acordo com a convenção estabelecida por Burroughs *et al*<sup>71</sup>, como U, U'', U''', V, V'', e V''', todos referentes ao desdobramento spin-órbita dos fotoelétrons  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$ , respectivamente. Estes picos são característicos do estado final Ce 3d do Ce(IV). Nesta mesma figura, temos ainda os picos identificados como  $U_0$ ,  $U'$  e  $V_0$ ,  $V'$  que referem-se ao desdobramento spin-órbita dos fotolétrons  $3d_{3/2}$  e  $3d_{5/2}$ , respectivamente, presentes no estado final do Ce 3d do Ce(III).

A alta energia de ligação do duplete U'''/V''' posicionados nas energias de ligação 916,9 eV e 898,4 eV são, portanto, assinaturas do estado final do Ce(IV)  $3d^9 4f^0 O_2 p^6$ . De acordo com estudos experimentais, a alta energia de ligação do pico U''' é o que melhor caracteriza a distinção do Ce(IV) para o Ce(III). Cabe ressaltar que estes picos (U''' e V''') não são observados em amostras de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

O duplete U''/V'' posicionado em 907,5 eV / 888,9 eV é atribuído ao estado de hibridização do Ce(IV)  $3d^9 4f^1 O_2 p^5$ , enquanto o duplete U/V posicionado em 901,0 eV / 882,3 eV corresponde ao estado do Ce(IV)  $3d^9 4f^2 O_2 p^4$ . O duplete  $V_0/U_0$  com energia de ligação típica localizada em 880,6 eV / 898,9 eV correspondente ao estado final do Ce(III)  $3d^9 4f^1 O_2 p^6$  tem por característica praticamente não aparecem em filmes nanocristalinos. A ausência destes picos no espectro do XPS do Ce 3d dos nossos eletrodepósitos são um forte indicativo da predominância do  $\text{CeO}_2$  em relação ao  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  nas amostras<sup>72</sup>.





**Figura 3.5.1.2 – Espectro XPS da região de fotoemissão do Ce 3d de um eletrodepósito de CeO<sub>2</sub> nanocristalino.**

O ajuste computacional da região do espectro XPS do Ce 3d, subtraídos os patamares de emissão de fundo contínuo e utilizando picos gaussianos para os três dubletos (U/V, U''/V'' e U'''/V''') associados aos sítios CeIV e dois (U<sub>0</sub>/V<sub>0</sub> e U'/V') aos sítios CeIII, permite, portanto obter uma estimativa da concentração de vacâncias de O. A concentração de CeIII nos filmes foi obtida a partir da seguinte equação<sup>73</sup>:

$$[Ce^{3+}] = \frac{A_{V_0} + A_{V'} + A_{U_0} + A_{U'}}{A_{V_0} + A_{V'} + A_{U_0} + A_{U'} + A_V + A_{V''} + A_{V'''} + A_U + A_{U''} + A_{U'''}} \quad (3.5.1.1)$$

Onde A<sub>V</sub> (A<sub>U</sub>) é a área integrada de cada pico do espectro. Este procedimento será adotado no Capítulo 4.

### 3.5.2 Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

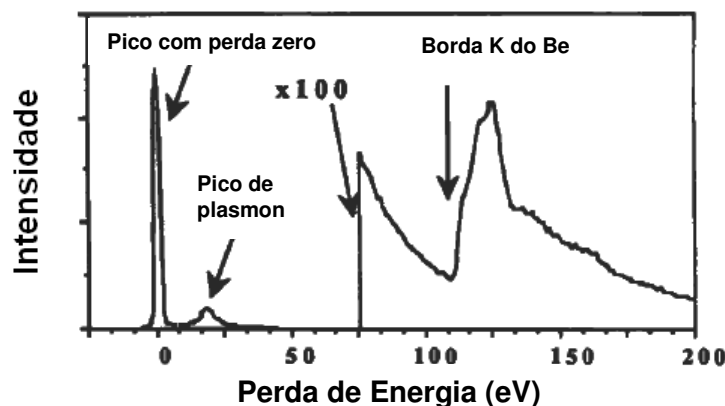
Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy) é um método de análise cuja sondagem baseia-se na medida das alterações da energia e da distribuição angular de um feixe inicialmente

monoenergético de elétrons espalhados durante sua transmissão através de uma amostra fina. A geometria usada é idêntica a utilizada rotineiramente em microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Na última década, a técnica esteve estreitamente associada à microscopia eletrônica. EELS é, no entanto, uma espectroscopia de absorção semelhante em muitos aspectos, a Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). A assinatura espectral característica, chamada de perfil de borda, é derivado da excitação de níveis discretos da camada interna aos estados vazios acima do nível Fermi. A conservação da energia requer que o feixe de elétrons incidente perca uma soma correspondente de energia e intensidade dispensadas na excitação de cada nível das camadas internas, sendo estes os parâmetros que são registrados em cada experimento. A partir de uma análise da distribuição da intensidade do feixe de elétrons transmitidos, podemos obter a concentração local de cada espécie atômica presente na amostra. Além disso, estudando a forma detalhada dos perfis espectrais medidos em EELS, podemos obter informações sobre a estrutura eletrônica, ligação química, e a distância média dos vizinhos mais próximos para cada espécie atômica detectada. A energia do feixe de elétrons incidentes utilizados em EELS está na faixa de 100 - 400 keV.

Em princípio, a técnica EELS pode ser utilizada para estudar todos os elementos da tabela periódica. No entanto, o estudo do hidrogênio e do hélio é bem sucedido somente em casos especiais onde seus sinais não são mascarados por outras características no espectro. Por uma questão de praticidade experimental, as excitações nas camadas internas estudadas são aqueles que têm energias de ligação inferiores a cerca de 3 keV. Determinação quantitativa da concentração pode ser obtida para os elementos de  $3 \leq Z \leq 35$  usando um procedimento de análise de dados pouco padronizados. Nesta faixa de elementos, a precisão varia na faixa de  $\pm 10\text{-}20\%$  at. Utilizando padrões, a precisão pode ser melhorada para  $\pm 1\text{-}2\%$  at. O limite da capacidade de detecção tem melhorado na última década de  $\sim 10^{-18}$  g para  $\sim 10^{-21}$  g. A resolução em energia da técnica é limitada pela difusão da energia intrínseca da fonte de elétrons utilizada no microscópio. Fontes termo iônicas convencionais normalmente apresentam uma

difusão de energia de 2-3 eV, e em  $\text{LaB}_6$  uma difusão cerca de 1-2 eV, as fontes de emissão de campo operam normalmente na faixa de 0,25-1,00 eV. Em todos os casos, as amostras a serem examinadas devem ser extremamente finas (tipicamente  $< 2000 \text{ \AA}$ ) para minimizar os efeitos adversos dos múltiplos espalhamentos inelásticos, o que pode obscurecer todas as informações características.

EELS é um resultado direto da interação coulombiana de um feixe de elétrons rápido quase monocromática com os átomos em um sólido. À medida que o feixe de elétrons incidente se propaga através do sólido ele pode sofrer espalhamento elástico com os núcleos atômicos e espalhamento inelástico com os elétrons do sólido. O espalhamento inelástico que pode ocorrer nas camadas mais internas, nas quais os elétrons estão mais fortemente ligados ao núcleo do átomo, ou com os elétrons de valência, mais fracamente ligados, faz com que os elétrons atômicos passem para estados mais elevados de energia. Em alguns casos, elétrons podem ser ejetados completamente dos átomos do sólido. Isso deixa uma vacância no nível atômico correspondente. Após a interação, a distribuição de energia dos elétrons incidentes é alterada refletindo a transferência de energia, que depende da natureza dos processos específicos que tenham ocorrido. EELS é o evento de interação primária, todos os outros sinais analíticos derivados de excitação de elétrons são o resultado de processos de decaimento secundário.



**Figura 3.5.2.2 - Exemplo de um espectro de perda de energia, ilustrando perda zero, e a perda de baixas excitações da banda de valência e da borda da camada mais interna. O início em 111 eV identifica o material como o berílio. A mudança de escala de 100 x foi introduzido em 75 eV para fins de exibição.**

Como exemplo, na Figura 3.5.2.2 é mostrado um espectro de perda de energia experimental medido a partir de um filme fino de berílio. O primeiro pico intenso do lado esquerdo, com perda de energia zero, representa os elétrons que passaram pela amostra com perda insignificante de energia, ou mesmo, sem perda de energia. Estes são os elétrons incidentes elasticamente espalhados. Após este pico está a distribuição dos elétrons inelasticamente espalhados, que geralmente é dividido em dois regimes de energia para a simplicidade da discussão. O regime de baixa perda se estende (por convenção) de cerca de 1 eV a 50 eV, e apresenta uma série características espectrais com picos largos relacionadas ao espalhamento inelástico sofrido pelos elétrons incidentes com o estrutura eletrônica de valência do material. Em sistemas metálicos esses picos surgem devido a uma excitação coletiva dos elétrons de valência, e são chamadas de oscilações ou picos de plasmon. Para a maioria dos materiais estes picos estão na faixa de energia de 5-35 eV.

Para além desta energia, que se estendendo por milhares de eV, observa-se um contínuo decréscimo da intensidade de fundo (background) sobre o qual são sobrepostos uma série de "bordas" resultantes de elétrons que perderam energia correspondente à criação de vacâncias nas camadas mais internas do átomo (K, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>1</sub>, M<sub>5</sub>, e assim por diante). As bordas são geralmente referidas pela mesma nomenclatura utilizada na espectroscopia de absorção de raios X (XAS). A energia necessária para ejetar elétrons com energias de ligação correspondente a um certo nível de energia é característico para cada elemento. Ao medir o limiar da energia de cada borda pode-se determinar a identidade do átomo que dá origem ao sinal, enquanto que a intensidade líquida integrada da borda pode ser analisada para obter o número de átomos que produziu o sinal. Esta é a base da análise da composição quantitativa da EELS<sup>74</sup>.

### 3.5.3 Microscopia eletrônica

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (Scanning electron microscopy – SEM) utilizando um microscópio eletrônico

JEOL JSM 6360-LV em modo de retroespalhamento e modo de elétrons secundários. Esse microscópio eletrônico permite ainda medidas de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). Análises de microscopia de transmissão (Transmission electron microscopy - TEM) foram também realizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II operando em 120 kV. Ambos microscópios eletrônicos encontram-se instalados no Centro Microscopia Eletrônica da UFPR.

A caracterização estrutural dos depósitos utilizou imageamento em modo de campo claro e escuro, juntamente com a difração de elétrons em área selecionada (Selected Area Electron Diffraction – SAED). As amostras analisadas foram destacadas do substrato de silício e colocadas sobre grades de difração. Diferentes regiões dos depósitos dispersos e auto-sustentados sobre a grade foram analisadas desde que com espessuras suscetíveis à transmissão do feixe eletrônico. A correlação das imagens TEM com os padrões SAED correspondentes as mesmas regiões, onde análises permitiram determinar que os depósitos possuem uma estrutura policristalina com significativa fração amorfa. Isto é, regiões apresentando padrões de difração característicos de fase cristalina tipo fluorita do  $\text{CeO}_2$  são observados concomitantemente com anéis de difração largos e difusos característicos de uma fase policristalina cujos espaçamentos interplanares indicam, no entanto, apenas a formação do composto  $\text{CeO}_2$ . As análises SAED foram realizadas utilizando sempre um padrão de difração de ouro policristalino depositado sobre uma tela de microscopia recoberta com parlódio para determinação da constante de câmara do microscópio eletrônico diante das condições específicas de uso.

Durante meu estágio doutoral, com um ano de duração, no *Institut des NanoSciences de Paris*, em Paris na França, preparei e analisei diversas amostras usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (High resolution transmission electron microscopy – HRTEM) em modo de seção transversal utilizando um microscópio JEOL JEM 2100F com tensão de operação de 200 kV. Este microscópio eletrônico permite análises de amostras usando a técnica EELS. Equipamentos e acessórios padrões de sala de preparação de amostras

duras, incluindo serra de corte com fio diamantado, desbaste mecânico através de pasta abrasiva e politriz, e desbaste por feixe de íons (Ion Polishing) usando um equipamento PIPS modelo 691 da Gatan foram utilizados para realizar essas análises.

### 3.5.4 Magnetometria SQUID

Neste trabalho, foi utilizado um magnetômetro SQUID (Superconducting quantum interference device) da Quantum Design modelo MPMS-5S, instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, em São Carlos - SP. As medidas de ciclo de magnetização versus campo magnético aplicado ( $M \times H$ ) ou, simplesmente ciclos de histerese, e magnetização versus temperatura usando protocolos de resfriamento em campo magnético (FC – field cooling) e resfriamento em campo magnético nulo (ZFC – zero-field cooling) foram realizadas usando comprimentos de excursão das amostras de 3 ou 5 cm e rampas de aquecimento e resfriamento de 2 K/min. As temperaturas variaram entre 5 K e 300 K sob campos magnéticos de até 40 kOe. Nos diversos experimentos realizados, o campo magnético foi aplicado no plano e perpendicularmente ao plano dos filmes. Os momentos magnéticos medidos em amostras com áreas de aproximadamente  $25 \text{ mm}^2$  foram sempre superiores a  $10^{-6}$  emu, acima do limite de sensibilidade do equipamento que é  $10^{-7}$  emu.

As magnetizações das amostras foram determinadas assumindo-se espessuras de depósitos uniformes. Estas espessuras foram obtidas por HRTEM em várias amostras de  $\text{CeO}_2$ .

## Capítulo 4

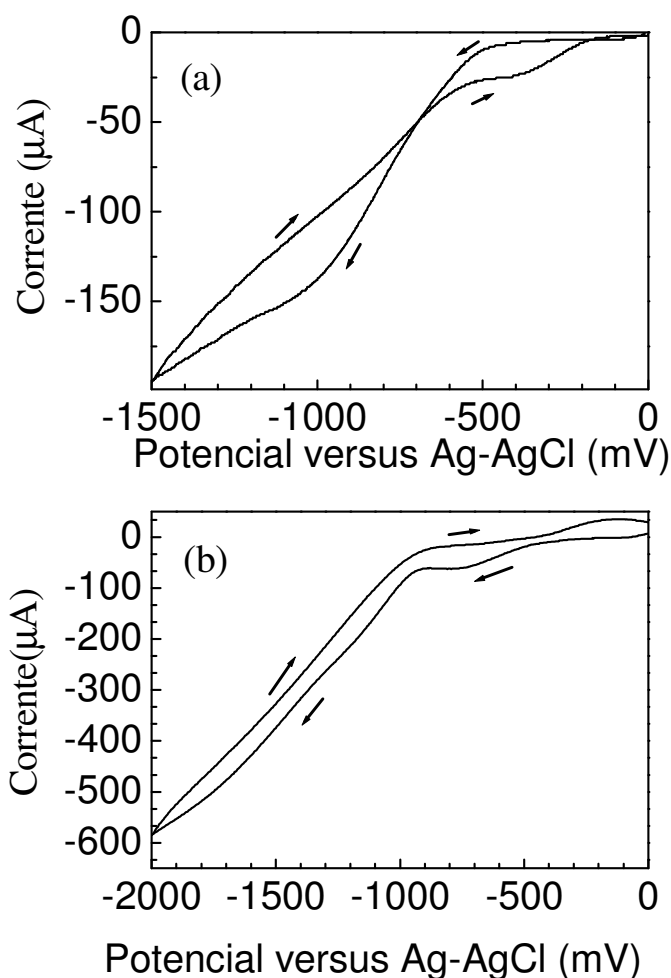
# Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para filmes fotoeletrodepositados de  $\text{CeO}_2$  a partir de soluções sem e com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Apresentamos também um estudo feito com os filmes crescidos sem e com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e submetidos ao processo de irradiação iônica. Acompanhando os resultados experimentais apresentamos discussões fundamentadas na literatura existente. Algumas dezenas de amostras foram produzidas, caracterizadas e analisadas. Optou-se, no entanto, pela apresentação dos resultados experimentais daquelas amostras que tiveram a mais completa caracterização e cujas análises se encontram em parte publicadas em artigos e em parte em artigos submetidos ou em fase de preparação.

### 4.1 Processo de nucleação e modo de crescimento

As ciclovoltametrias (CVs) foram obtidas a partir de soluções aquosas, conforme descrito na seção 3.2. A taxa de varredura de todas as CVs foi de 20 mV/s. Todas as CVs mostradas na Figura 4.1.1 são caracterizadas por um “laço de nucleação”. O início da redução para varreduras no sentido catódico ocorre para soluções aquosas de céria com  $\text{H}_2\text{O}_2$  em -450 mV e para soluções aquosas de céria sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  em -850 mV. O aumento da corrente devido a evolução de íons de hidrogênio é menor em soluções aquosas contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução, que para soluções aquosas sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O pico de redução associado aos íons de Ce (levando à formação de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , como mostraremos posteriormente) ocorre aproximadamente em -1 V para soluções com peróxido de hidrogênio como aditivo. Para soluções sem peróxido de hidrogênio, o pico de redução fica superposto à evolução de hidrogênio praticamente desaparecendo devido ao

drástico aumento da corrente. Nas varreduras no sentido anódico das mesmas CVs, as soluções com  $\text{H}_2\text{O}_2$  não exibem pico anódico significativo, ao passo que soluções sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mostram um pico anódico pronunciado para potenciais no intervalo de -400 mV e 0 V. Isto pode ser explicado devido ao consumo do oxigênio residual adsorvido na solução durante a varredura no sentido anódico. Em decorrência disto, um aumento da oxidação da superfície dos depósitos deficientes em oxigênio aparentemente ocorre no final da varredura.



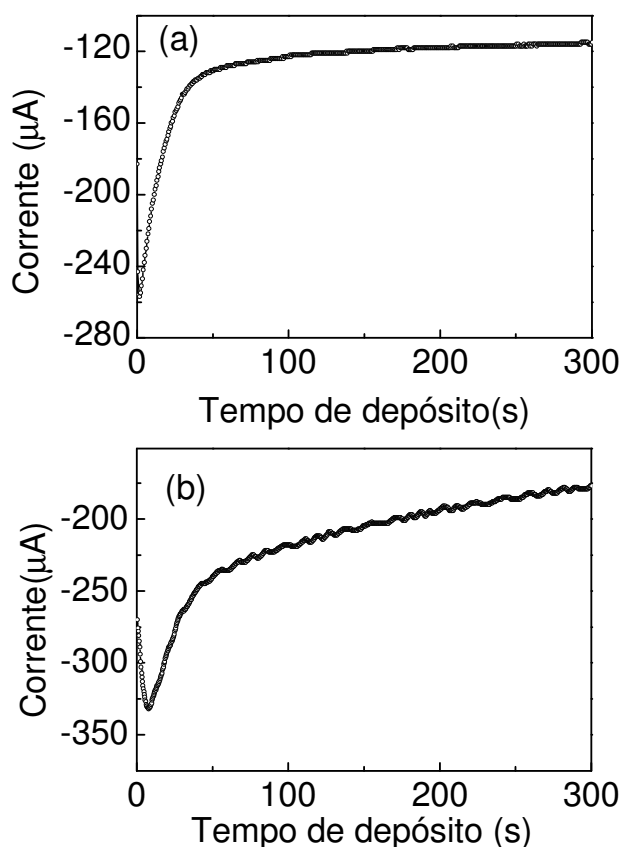
**Figura 4.1.1 – Ciclovoltametrias para soluções aquosas contendo: (a) 800  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CeCl}_3$  com 20  $\text{mmol/L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) 800  $\mu\text{mol/L}$  de  $\text{CeCl}_3$**

Estas observações experimentais indicam que a redução de espécies iônicas é possível sobre substratos de Si pela aplicação de potenciais catódicos em soluções ácidas com ou sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Análises das curvas de cronoamperometria foram também realizadas para investigar a nucleação dos depósitos.



A evolução dos transientes de corrente mostradas na Figura 4.1.2 sugere que após um rápido processo de nucleação inicial, um regime de corrente tendendo a estacionário é alcançado em uma escala de tempo de algumas centenas de segundos, para depósitos crescidos em soluções na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas soluções sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  observa-se que o máximo de corrente é atingido mais lentamente e um regime de corrente estacionária não é alcançado antes de 300 s. Isto sugere que a presença de um ambiente extra-oxidante promovido pelo aditivo favorece a estabilização da habilidade de descarga iônica, comparativamente, à solução sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Conseqüentemente, soluções com baixa oxigenação aparentemente exibem um retardo na agregação limitada pela difusão de íons que levam para um regime de corrente estacionária.



**Figura 4.1.2** – Transientes de corrente potenciostática obtidas de soluções de cloreto de cério (a) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e potencial catódico de -1000 mV e (b) sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  com potencial catódico de -1200 mV.

O processo de nucleação foi investigado pela evolução dos transientes de corrente potenciostática. A Figura 4.1.3 (a) e (b) exibem gráficos de  $(I/I_{\text{max}})^2$

versus ( $t/t_{\text{máx}}$ ) usando parâmetros experimentais dos transientes de corrente potenciostática correspondente ao processo de nucleação mostrados na Figura 4.1.2 (a) e (b), respectivamente. Expressões adimensionais da corrente para os casos de nucleação instantânea e progressiva como propostas por Scharifker-Hills<sup>53</sup>, são dadas pelas equações (5) e (6), respectivamente, como segue:

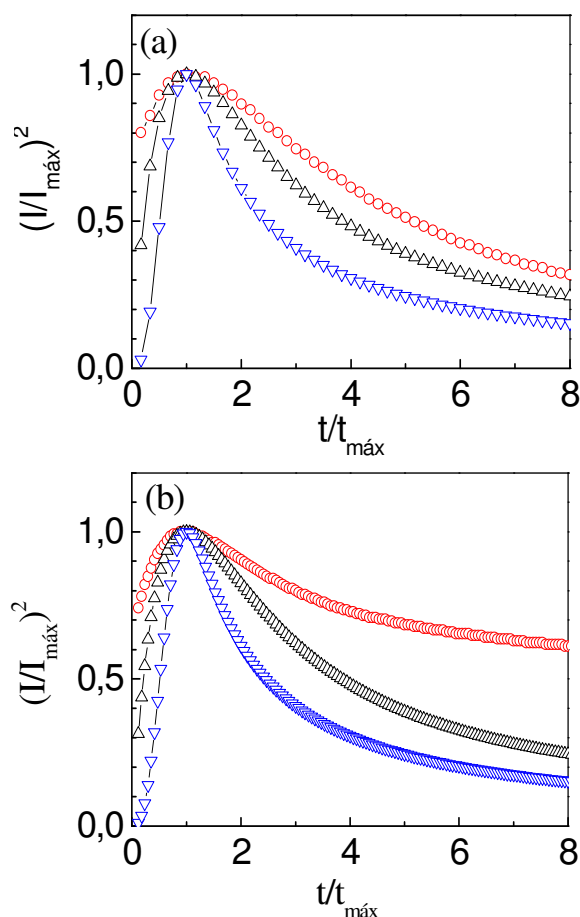
$$\left(\frac{I}{I_{\text{máx}}}\right)^2 = 1,9542 \cdot \left(\frac{t_{\text{máx}}}{t}\right) \cdot \left[1 - e^{-1,2564 \cdot \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}}\right)}\right]^2 \quad (5)$$

e

$$\left(\frac{I}{I_{\text{máx}}}\right)^2 = 1,2254 \cdot \left(\frac{t_{\text{máx}}}{t}\right) \cdot \left[1 - e^{-2,3367 \cdot \left(\frac{t}{t_{\text{máx}}}\right)^2}\right]^2 \quad (6)$$

Essas expressões teóricas normalizadas para a corrente nos casos de nucleação progressiva e instantânea foram tentativas usadas para ajustar os resultados experimentais. Uma vez que realizamos os depósitos de cério sobre Si em sobrepotenciais, o tempo de indução, isto é, o tempo necessário para formar um núcleo maior que o tamanho do núcleo crítico, é zero. Para depósitos preparados na presença de peróxido de hidrogênio, nós usamos  $t_{\text{máx}} = 3.7$  s e  $I_{\text{máx}} = 0.19$  mA, ao passo que para depósitos preparados sem aditivo,  $t_{\text{máx}} = 1.8$  s e  $I_{\text{máx}} = 0.26$  mA. Como claramente é mostrado na Figura 4.1.3 (a) e (b) uma aplicação direta das expressões (5) e (6) não se revela apropriada para descrever nossos resultados experimentais.

No início do processo de nucleação para  $t/t_{\text{máx}} < 1$ , a nucleação segue muito próxima a curva da nucleação instantânea. Após a corrente máxima, no entanto, a agregação dos íons não é descrita nem pelo modelo da nucleação progressiva ou instantânea. A falta de coincidência entre as curvas experimentais e teóricas para tempos  $t/t_{\text{máx}} < 2$  é mais pronunciado no caso exibido na Figura 4.1.3 (b). Isto é provavelmente devido à reação secundária de redução de hidrogênio que ocorre no potencial de depósito. Contudo, uma cinética de nucleação complexa com crescimento limitado por difusão muito provavelmente influi no comportamento observado, como mostraremos na próxima seção.



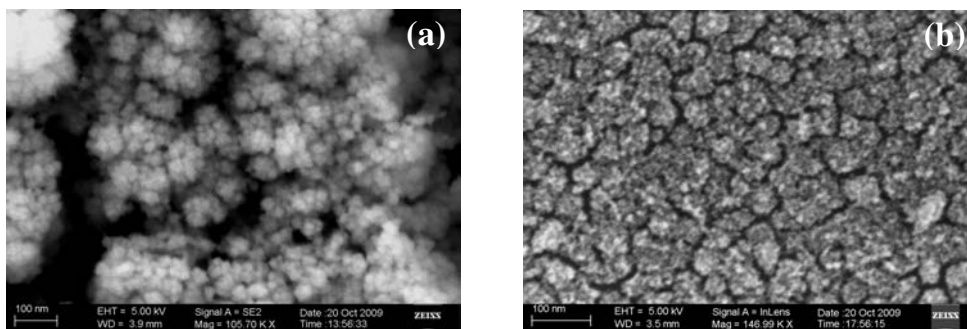
**Figura 4.1.3 – Gráficos dos transientes de corrente normalizados para depósitos preparados de soluções de cloreto de cério (a) com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e potencial catódico de -1000 mV e (b) sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  e potencial catódico de -1200 mV. Dados experimentais são mostrados com símbolos em vermelho. As expressões teóricas dadas na forma adimensional para nucleação instantânea e progressiva são colocadas no gráfico com símbolos na cor preta e azul, respectivamente.**

Uma conveniente subtração da corrente associada à redução de hidrogênio pode eventualmente reduzir o desvio entre a corrente prevista para nucleação progressiva e os resultados experimentais para  $t \gg t_{\text{máx}}$ .

## 4.2 Morfologia Superficial

Para melhor entender o processo de nucleação utilizou-se imageamento por microscopia eletrônica de varredura (SEM), realizada no *Institut des NanoScience de Paris* (INSP), da morfologia da superfície dos depósitos. Imagens SEM representativas de depósitos preparados a partir de soluções de

cloreto de cério com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  são exibidos na Figura 4.2.1(a) e (b), respectivamente. Os tempos de depósito destes filmes foram de 1200 s e 900 s para depósitos com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. De acordo com a Figura 4.2.1, as morfologias de ambos os depósitos podem ser descritas como grânulos justapostos.



**Figura 4.2.1** – Imagens de SEM de depósitos obtidos de soluções de cloreto de cério (a) com e (b) sem peróxido de hidrogênio como aditivo.

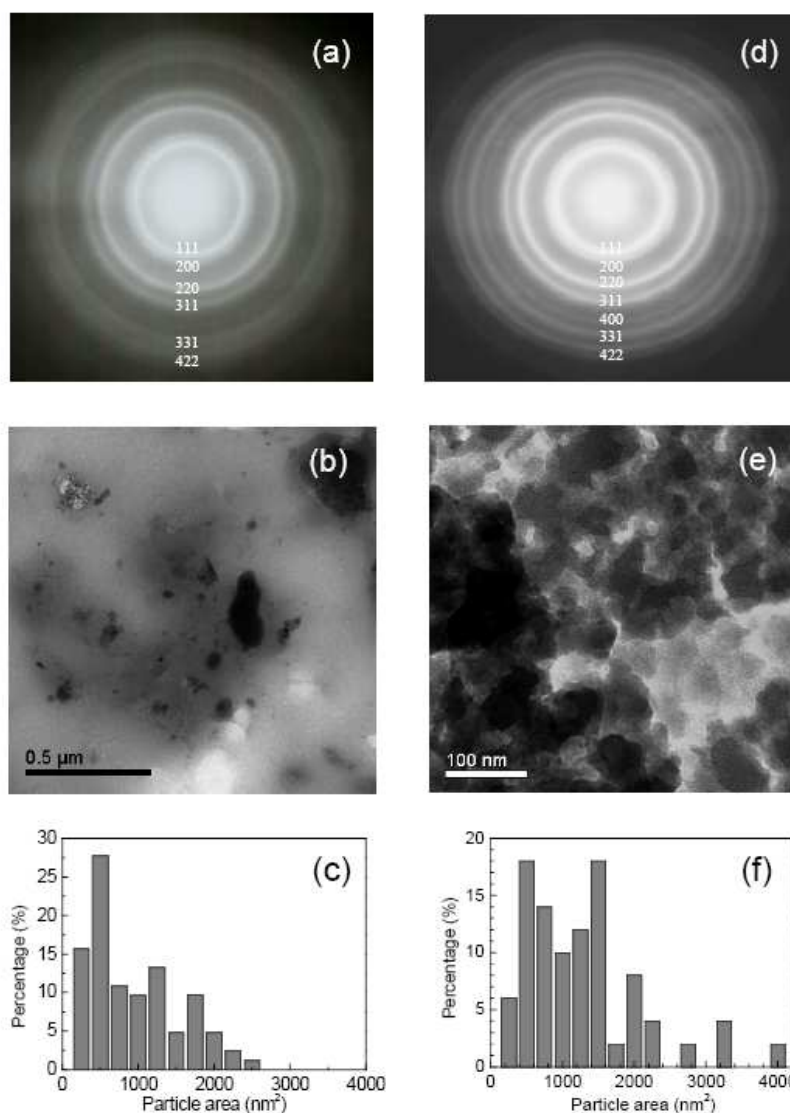
Análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), exibidas na próxima seção, indicam que depósitos crescidos a partir de soluções contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  exibem uma estrutura policristalina com uma fração amorfa mais pronunciada.

A morfologia consistindo de ilhas tridimensionais justapostas sugere que um modo de crescimento tridimensional tipo Volmer-Weber<sup>75,76</sup> provavelmente está ocorrendo neste caso. Isto é esperado para uma nucleação esporádica e heterogênea dominada pela ocupação randômica dos sítios ativos preferenciais na superfície inicial do substrato. Nesta situação, uma vez que o número de núcleos crescendo na superfície atinge a saturação, uma redução de espécies iônicas sobre os núcleos já depositados predomina. Isto é, a nucleação e crescimento são a favor da deposição nas zonas já cobertas, levando a uma morfologia granular.

Nas Figuras 4.2.1(a) e (b) visualizamos ainda trincas ou sulcos nos depósitos comumente observados em eletrodepósitos de céria<sup>65,77</sup>.

### 4.3 Análise estrutural

A estrutura dos depósitos foi analisada utilizando recursos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons em área selecionada (SAED). Padrões de SAED exibidos na Figura 4.3.1 (a) e (d) claramente indicam a presença de compostos de  $\text{CeO}_2$ . Anéis de difração largos e difusos indicam que os depósitos preparados a partir de soluções de cloreto de cério com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam uma fração não desprezível de fase amorfa. Apesar disto, os espaçamentos interplanares determinados através da largura dos diâmetros de cada anel são claramente associados com os picos das reflexões de Bragg mais forte dos compostos de  $\text{CeO}_2$  com estrutura tipo fluorita cúbica (ICDS database no. 28785), sem evidências de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ . Imagens de TEM de campo claro dos depósitos removidos cuidadosamente do substrato de Si são mostradas na Figura 4.3.1(b) e (e). Ambos os depósitos apresentam uma estrutura policristalina coexistindo com uma fração de fase amorfa. Uma fração amorfa mais significativa é observada em depósitos preparados a partir de soluções contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Histogramas exibindo análises estatísticas dos tamanhos de grão nanocristalinos são exibidos na Figura 4.3.1(c) e (f). Tamanhos de partículas menores são observados na amostra com mais elevada fração amorfa.

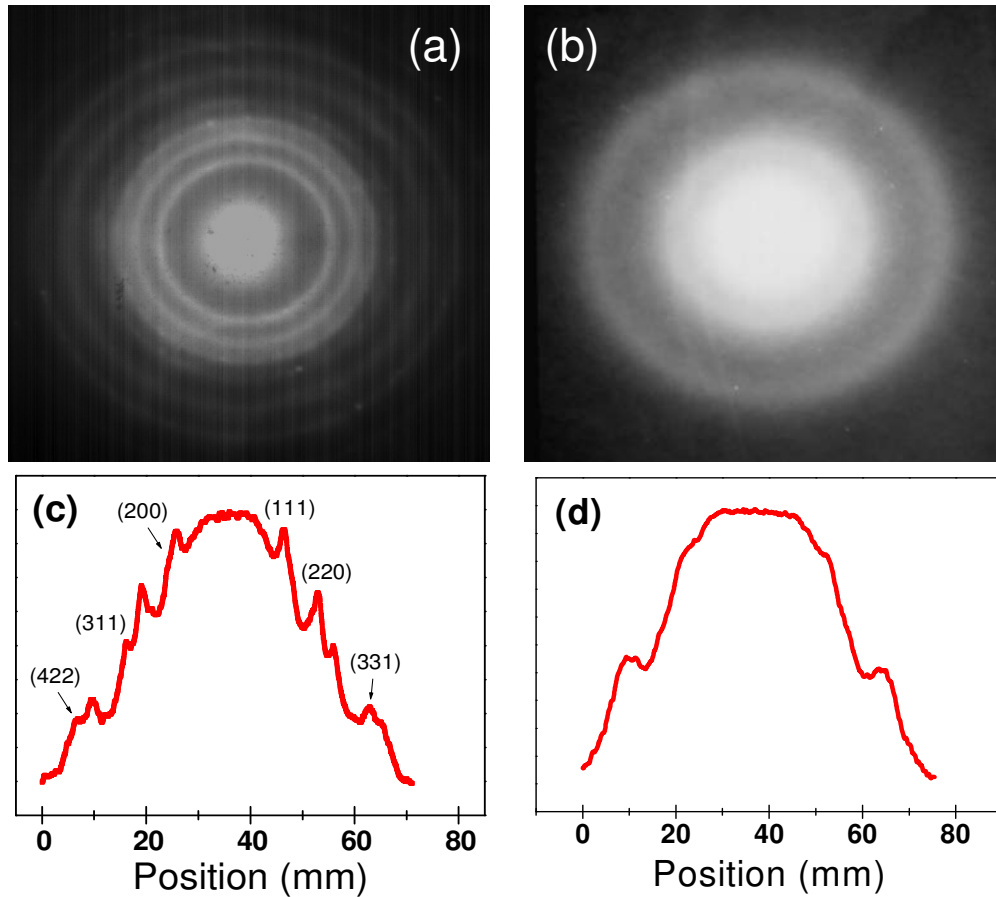


**Figura 4.3.1 – Padrões de SAED revelando anéis de difração característicos do composto CeO<sub>2</sub> para depósitos preparados a partir de soluções de cloreto de cério com (a) e sem (d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Alguns espaçamentos interplanares foram indexados. Imagens de TEM obtidas em modo de campo claro dos mesmos depósitos com (b) e sem (e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Histogramas com análises estatísticas do tamanho médio de partícula nos depósitos com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são mostradas respectivamente em (c) e (d). Partículas menores são observadas para depósitos com maior fração amorfa.**

Experimentos de microscopia eletrônica de transmissão também foram realizados visando acompanhar a desordem estrutural induzida pela irradiação iônica nos filmes. Na Figura 4.3.2 (a) e (b) são exibidas imagens de SAED de filmes de CeO<sub>2</sub> como-depositados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e de filmes de CeO<sub>2</sub> crescidos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e posteriormente irradiados com íons de Ne<sup>+</sup> com energias de 200 e 90 keV, respectivamente. Conforme os padrões SAED mostrado na figura 4.3.2 (a), o filme CeO<sub>2</sub> crescido com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem uma estrutura predominante nanocristalina,

como exibido, também, na Figura 4.3.1(a). O espaçamento interplanar determinado a partir dos diâmetros do anel de difração são claramente associados com as reflexões de Bragg com estrutura tipo fluorita cúbica do  $\text{CeO}_2$ . A Figura 4.3.2 (b) corresponde ao mesmo filme após seqüencial irradiação com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias de 200 e 90 keV com fluência de  $10^{16}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ . Claramente, os anéis de difração tornaram-se mais largos e difusos, indicando uma degradação da qualidade cristalina do filme. As intensidades correspondentes aos perfis dos padrões da SAED são exibidas nas Figuras 4.3.2 (c) e (d). O fundo (background) contínuo, na Figura 4.3.2 (b), é significativamente maior após irradiação, como resultado da desordem estrutural, mostrando que tal filme possui uma fração amorfa importante.

A Figura 4.3.3 (a), (b) e (c) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) usando um microscópio JEOL JEM 2100F field emission 200 kV de um depósito de céria crescido durante 50 s a partir de uma solução sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A imagem HRTEM foi obtida *Institut des NanoScience de Paris* (INSP). Podemos observar na Fig. 4.3.3 (a) a presença de uma camada de Si oxidado ( $\text{SiO}_2$ ) contínua na interface Si/depósito. O depósito formado é contínuo com uma espessura variando entre 6 e 13 nm. A presença de grãos policristalinos embebidos em uma fração de material amorfa é observada na Fig. 4.3.3(b). No interior das regiões nanocristalinas é possível identificar planos cristalinos cujo espaçamento interplanar medido é  $d = 3,1 \text{ \AA}$ . Estes valores estão em muito bom acordo com o espaçamento entre planos cristalinos (111) da estrutura cúbica tipo fluorita do  $\text{CeO}_2$  ( $d^* = 3,124 \text{ \AA}$ ).



**Figura 4.3.2** – Exibe padrões de SAED correspondentes aos filmes (a) crescidos a partir de uma solução contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) após o implante sequencial com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias de 200 e 90 keV. A intensidade correspondente dos perfis da SAED são mostrados em (c) e (d). Os anéis de difração associados à estrutura fluorita de  $\text{CeO}_2$  estão indexados.

A Figura 4.3.3 (d) exibe um histograma mostrando a análise estatística da orientação dos planos (111) em relação ao plano do filme dentro de nanocristalitos medidos em diferentes regiões da amostra, é exibido, ainda, os outros planos paralelos ao plano do filme quando os planos (111) estão fora de alinhamento com o plano do filme. Este histograma deixa evidente que a família de planos (111) é preferencialmente alinhada paralelamente à superfície do filme.



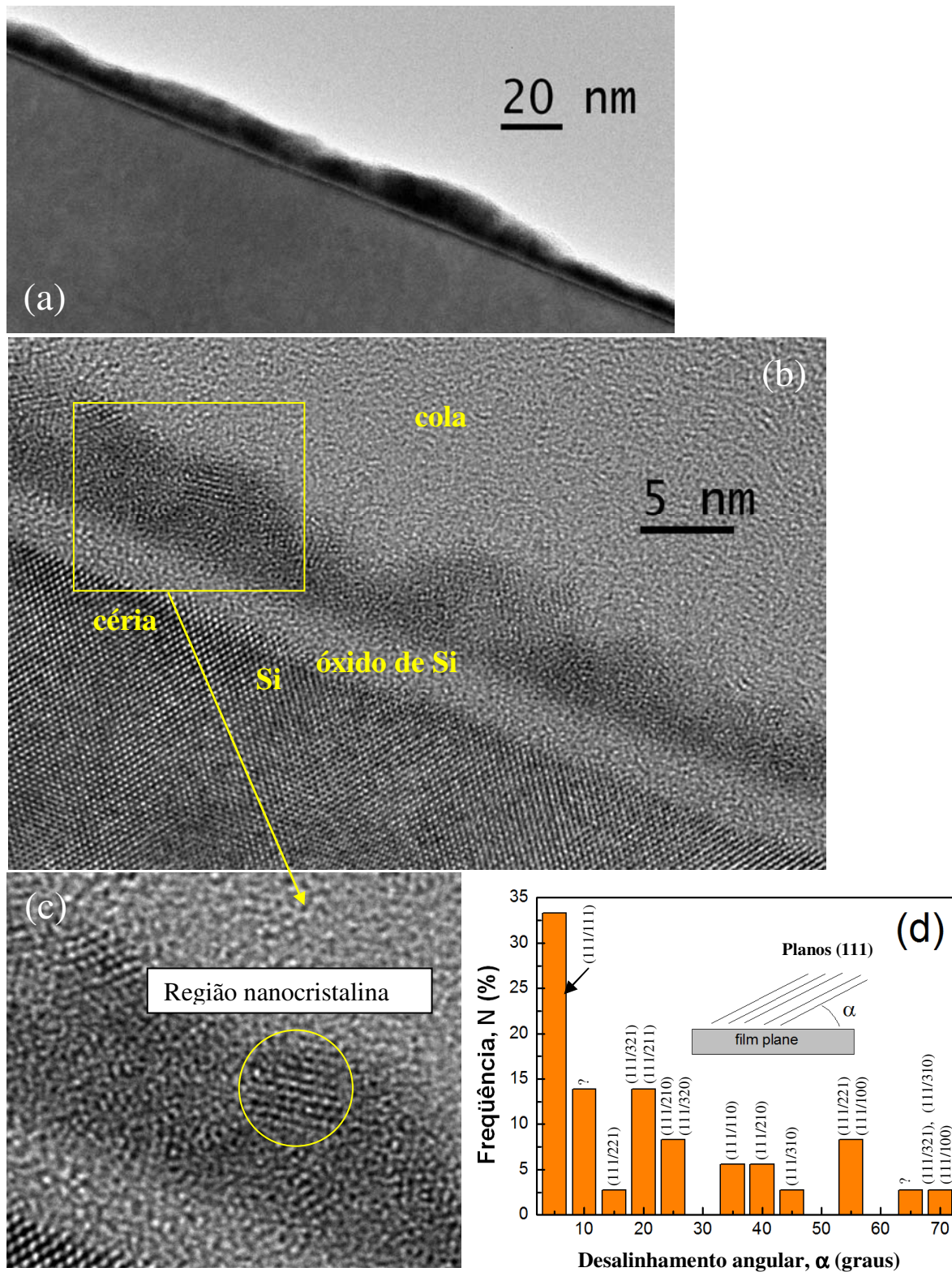


Figura 4.3.3 – Imagem TEM em alta resolução: (a) espessura do depósito de cérria entre 6 e 13 nm. (b) Detalhe da camada de Si oxidado (~ 2,6 nm) e da camada de cérria constituída de partículas nanocrystalinas com tamanhos entre 3 e 4 nm. (c) Detalhe de uma nanopartícula onde são identificados planos (111) da cérria ( $\text{CeO}_2$ ) com espaçamento interplanar  $d = 3,1 \text{ \AA}$ . (d) Histograma mostrando o desalinhamento angular dos planos (111) em relação ao plano do filme. As análises estatísticas correspondem a nanogrãos em várias regiões da amostra.

Análises realizadas por difração de raios X não são exibidas, pois não trazem informação relevante sobre os depósitos. Como evidenciado pelos anéis de difração nas Figuras 4.3.1 (a) e (d) e 4.3.2 (a) e (b), os filmes preparados a partir de soluções de cloreto de cério com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  têm características predominantemente amorfas.

#### 4.4 Análise composicional

Nesta seção apresentamos os resultados e a discussão da análise composicional obtida através das técnicas de XPS, XANES, EELS e de EDS acoplada ao SEM. Utilizamos as três técnicas para analisar a composição das amostras, sendo que a técnica por XPS avalia a composição superficial da amostra, enquanto que a técnica EDS sonda o volume da amostra bem abaixo da superfície.

##### 4.4.1 Análise composicional por XPS

Serão apresentadas a seguir as análises de XPS realizadas em uma série de depósitos crescidos com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  como aditivo e que foram analisados logo após o crescimento, e amostras que foram submetidas ao processo de irradiação iônica. Os espectros de XPS foram coletados imediatamente após ligar a fonte de raios X, para evitar algum artefato induzido por estes, associado com a geração de vacâncias de oxigênio, como registrado na literatura<sup>78,79,80</sup>. Eventuais deslocamentos na energia de ligação foram corrigidos usando a energia do  $\text{C1s}$  (284,5 eV) adsorvido na superfície dos depósitos.

Análises por XPS indicam que os depósitos exibem uma composição elementar consistindo de Ce, Si e O com uma camada superficial residual com N e C adsorvidos sem presença de cloreto nem contaminação de precursores dentro da sensibilidade experimental ( $\sim 0.2$  at. %).

Um estudo de XPS mais detalhado foi realizado analisando-se a região do cério 3d. Para isto assumimos as características espectrais atribuídas ao  $\text{CeO}_2$

puro, totalmente oxidado e cristalino, conforme relatado por Engelhard *et al*<sup>81</sup>. Comparação entre espectros de XPS rotulados com (a) e (b) revelam a presença de uma componente espectral característica associada com o par de dubletos do Ce  $3d_{5/2-3/2}$  do CeIV para energias de ligações ao redor de 898.5 e 917.0 eV, respectivamente. A presença destes dubletos nestas amostras confirma a formação de CeO<sub>2</sub> nos depósitos. Assim, todos os espectros foram resolvidos pela superposição de 5 pares de dubletos do Ce 3d, como ilustrado na Figura 4.4.1.1 (a) e (b). Após a subtração dos patamares de fotoemissão de fundo contínuo (*background*), os espectros puderam ser razoavelmente bem ajustados utilizando as 5 componentes dos dubletos (pares VU, V''U'', V'''U''') do CeIV e (pares V<sub>0</sub>U<sub>0</sub> e V'U') do CeIII. As letras U e V referem-se às componentes de spin-órbita  $3d_{5/2}$  e  $3d_{3/2}$ , convenção adotada para o CeO<sub>2</sub> puro. Este conjunto de componentes foi utilizado para resolver por superposição o espectro de XPS do Ce 3d de todos os depósitos mantendo-se fixa a energia de ligação de cada par e o desdobramento spin-órbita igual a 18.6 eV<sup>81</sup>. O pico U''' foi usado como referência de energia para obtenção do conjunto de energia de ligação dos demais pares. A Tabela 4.4.1.1 resume os resultados desta análise.

**Tabela 4.4.1.1** – Resumo da análise da deconvolução espectral da contribuição de CeIII e CeIV no espectro de XPS de depósitos preparados a partir de soluções com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Identificação do fotopico	Ce	Energia do Pico (eV)	Peso espectral com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Peso espectral sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
V <sub>0</sub>	III	880.6	0.09	0.53
V	IV	882.8	21.77	24.51
V'	III	885.4	2.27	12.75
V''	IV	888.8	17.30	8.48
V'''	IV	898.4	20.64	16.19
U <sub>0</sub>	III	898.9	0.05	0.38
U	IV	901.3	12.08	11.11
U'	III	903.5	0.91	9.08
U''	IV	907.6	8.11	7.61
U'''	IV	916.9	16.78	9.36

A Tabela 4.4.1.1 mostra um resumo da análise de XPS. O peso espectral das componentes associadas ao CeIII corresponde a 3.3 e 22.7 % para depósitos preparados a partir de soluções com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente. Fica claro que o fornecimento de oxigênio molecular extra pela adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é bastante eficaz para reduzir a presença de sítios de íons de CeIII nos depósitos. A estrutura eletrônica da céria nanocristalina está intrinsecamente relacionada à mistura dos estados de buraco de caroço e buraco de valência, ocorrendo a manifestação de valência mista do CeIV ( $4f^0$ ) e CeIII ( $4f^1$  – O2p-buraco) no seu estado eletrônico fundamental. É também importante notar que depósitos preparados a partir de soluções sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam uma estrutura eletrônica muito similar ao  $\text{CeO}_2$  nanocristalino reduzido<sup>81</sup>.

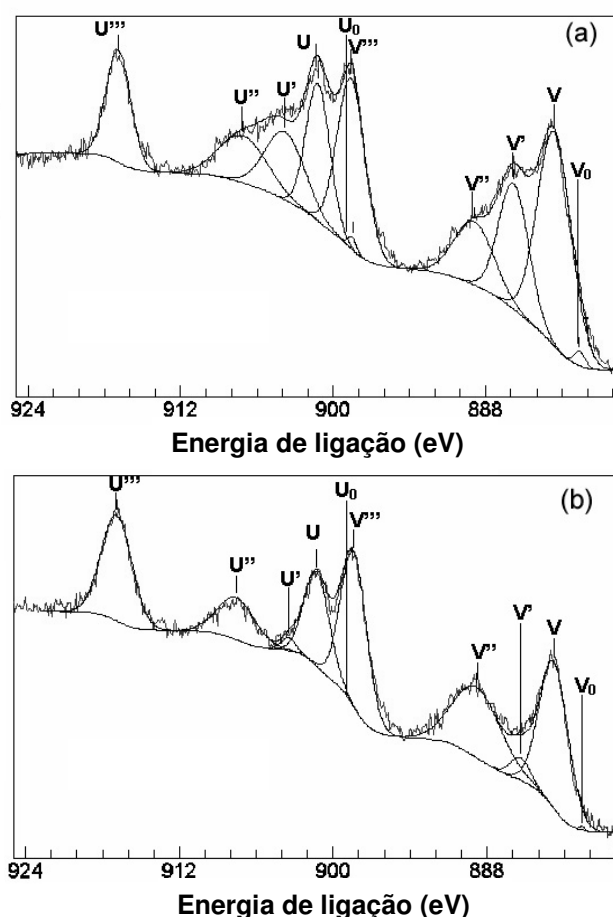


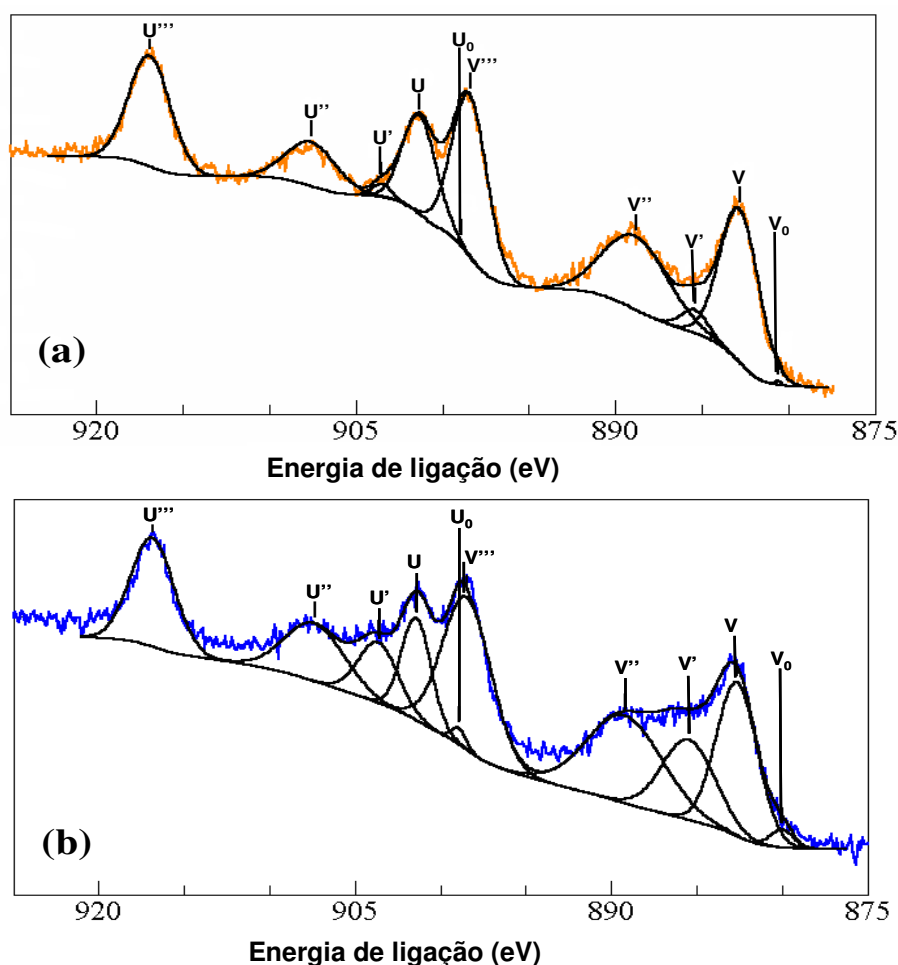
Figura 4.4.1.1 – Deconvolução dos espectros de XPS na região do Ce 3d em 5 pares de dubletos identificados como contribuições de CeIII e CeIV para depósitos preparados a partir de soluções (a) sem e (b) com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os dados dos ajustes são mostrados na Tabela 4.4.1.1.

Espectros de XPS de filmes irradiados com  $\text{Ne}^+$  exibem componentes espectral associados com céria parcialmente reduzida. Por exemplo, observa-se uma diminuição da intensidade do pico de  $\text{U}'''$  com redução crescente da céria. A diminuição está longe de ser linear com a concentração  $\text{Ce}^{3+}$  como determinado pela equação (3.5.1.1), ocorrendo alguns desajustes em torno da posição do pico de  $\text{U}'''$  associados com  $\text{Ce}^{4+}$  quando o percentual de  $\text{Ce}^{3+}$  aumenta. A diminuição não-linear do pico  $\text{U}'''$  do  $\text{Ce}^{4+}$ , juntamente com os picos mais intensos do duplete  $\text{U}_0/\text{V}_0$ , é observado para um elevado nível de redução, como já relatado por Holgado *et al*<sup>82</sup>. As intensidades de ambos dupletos  $\text{U}_0/\text{V}_0$  e  $\text{U}'/\text{V}'$  associados à fotoemissão primária do  $\text{Ce}^{3+}$  em relação às intensidades dos fotoelétrons dos picos de  $\text{Ce}^{4+}$  aumenta em até 48,6%. É importante ressaltar que mesmo com uma liberação preferencial de oxigênio na superfície é induzida por irradiação com  $\text{Ne}^+$ , levando a uma de alto nível de redução próximo à superfície dos filmes, a forma espectral característica do  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  não foi observado por XPS<sup>82, 83</sup>. A tabela 4.4.1.2 mostra a variação no peso espectral dos filmes como depositados com aditivo e irradiado com  $\text{Ne}^+$ .

**Tabela 4.4.1.2** – Resumo da análise da deconvolução espectral da contribuição de CeIII e CeIV no espectro de XPS de depósitos preparados a partir de soluções com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiados com  $\text{Ne}^+$ .

Identificação do fotopico	Ce	Energia do Pico (eV)	Peso espectral com aditivo (%)	Peso espectral Irradiação iônica $\text{Ne}^+$ (%)
$\text{V}_0$	III	880.6	0.09	1.08
V	IV	882.8	21.77	16.33
$\text{V}'$	III	885.4	2.27	10.95
$\text{V}''$	IV	888.8	17.30	17.04
$\text{V}'''$	IV	898.4	20.64	19.08
$\text{U}_0$	III	898.9	0.05	0.57
U	IV	901.3	12.08	7.73
$\text{U}'$	III	903.5	0.91	6.14
$\text{U}''$	IV	907.6	8.11	8.84
$\text{U}'''$	IV	916.9	16.78	12.24

A Tabela 4.4.1.2 mostra um resumo da análise de XPS. O peso espectral das componentes associadas ao CeIII corresponde a 3.3 e 18.7 % para depósitos preparados a partir de soluções com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e depósitos preparados a partir de soluções com  $\text{H}_2\text{O}_2$  posteriormente irradiados com  $\text{Ne}^+$ . A Figura 4.4.1.2 mostra os espectros de XPS para (a) depósito preparado a partir de soluções com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) depósito preparado a partir de solução com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e posteriormente irradiado com  $\text{Ne}^+$ .



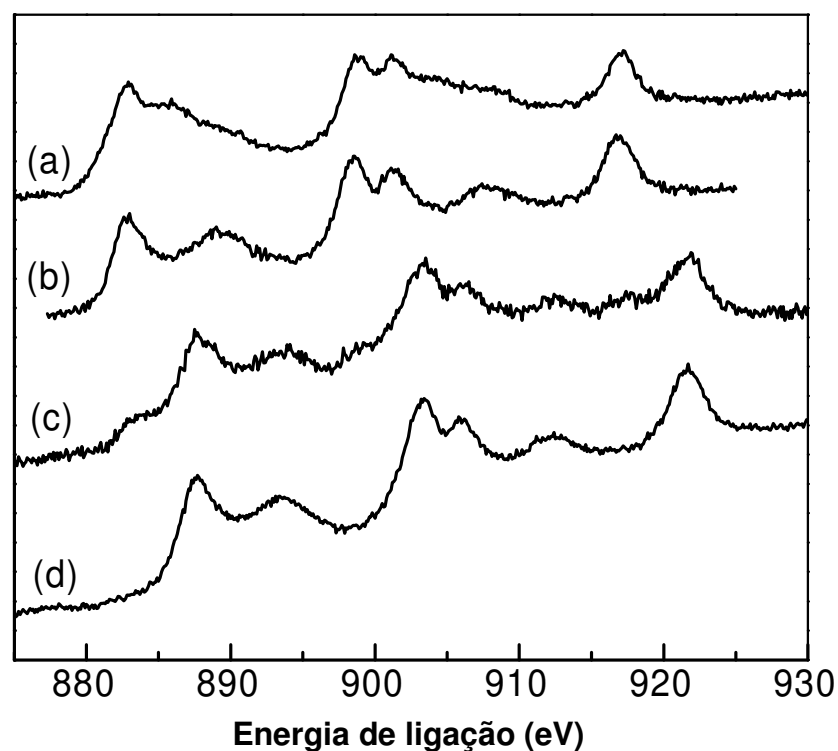
**Figura 4.4.1.2** – Exibe o espectro de XPS dos filmes de ceria na região do Ce 3d: (a) como-depositada com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) depositado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e posteriormente submetido ao processo de irradiação com  $\text{Ne}^+$ .

A partir das análises realizadas por XPS verifica-se, claramente que, mudanças significantes na fração de sítios iônicos de  $\text{Ce(III)}$  para  $\text{Ce(IV)}$  pode ser obtida pelo controle das condições de preparação ou pela irradiação iônica,

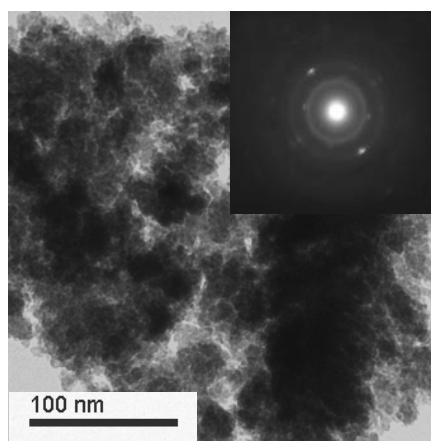
mesmo em depósitos exibindo uma fração de fase amorfa. Este fato permite um certo controle das propriedades eletrônicas dos filmes de céria sobre silício.

Como resultado adicional, foi estudado o espectro de XPS da região do Ce 3d para quatro depósitos que são exibidos na Figura 4.4.1.3. Espectros de XPS de depósitos preparados a partir de soluções frescas de cloreto de cério com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> são rotulados como (a) e (b) no painel da Figura 4.4.1.3.

Soluções frescas contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando expostas ao ar tornam-se amareladas. Este efeito de envelhecimento foi investigado preparando-se um depósito a partir de uma solução envelhecida por aproximadamente uma hora ao ar. O espectro de XPS deste depósito é rotulado como (c) na Figura 4.4.1.3. Como pode ser observado, as componentes espectrais do CeIV são claramente atenuadas e novas componentes são observadas para energias de ligações ao redor de 903.5 e 922.0 eV. Estas componentes espectrais são provavelmente associadas com o composto de Ce(OH)<sub>3</sub> cuja presença pode ser constatada através da identificação de anéis de difração no padrão SAED (ICDS database 19-284) mostrado no detalhe da Figura 4.4.1.4. Depósitos preparados a partir de soluções frescas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como aditivo em um potencial catódico de -2.1 V também mostram resultado similar, conforme é exibido pelo espectro rotulado como (d) na Figura 4.4.1.3. Os espectros (c) e (d) mostrados na Figura 4.4.1.3 indicam que depósitos preparados a partir de soluções envelhecidas são equivalentes a depósitos preparados em potenciais mais catódicos, onde uma grande evolução de hidrogênio ocorre. A formação de bolhas de hidrogênio molecular característica não foi observada para estes potenciais catódicos. Isto pode ser entendido como uma indicação de que uma forte incorporação de hidrogênio ocorre nestes depósitos. Também, a formação de hidróxido de cério é corroborada por evidência visual, já que os depósitos tornam-se amarelados. A coloração amarelada é característica desses hidróxidos.



**Figura 4.4.1.3 – Espectros de XPS da região do Ce 3d em depósitos obtidos a partir de:** (a) solução fresca sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  em potencial catódico de -1.2 V; (b) solução fresca contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  em potencial catódico de -1 V; (c) solução envelhecida por uma hora ao ar contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  em potencial catódico de -1 V; e (d) solução fresca contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  em potencial catódico de -2.1 V.



**Figura 4.4.1.4 – Imagens de TEM de campo claro de um depósito preparado a partir de uma solução de cloreto de cério com peróxido de hidrogênio exposto ao ar por uma hora antes da eletrodeposição. As mesmas condições de preparação do depósito na qual análise TEM é exibida na Figura 4.3.1 (a) foram utilizadas. Estrutura policristalina com uma fração de fase amorfa é revelada. Os anéis de difração da SAED foram indexados como correspondetes aos espaçamentos interplanares (110), (210) e ((002) do composto  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ .**



#### **4.4.2 Análise por espectroscopia de absorção de raios-X próximo à borda (XANES - X-Ray Absorption near edge structure)**

A técnica de XPS é uma excelente sonda de superfície, sendo sensível a uma camada que pode variar de 5 - 20 nm, dependendo da energia cinética dos elétrons e dos materiais em análise. Por exemplo, a profundidade de escape de fotoelétrons 3d é de cerca de 6 nm, com um livre caminho médio inelástico de aproximadamente 1,2 nm. Estas pequenas distâncias de escape requerem um ambiente de ultra-alto vácuo (UHV pressão  $<10^{-9}$  Torr) na câmara de análise, que por sua vez pode causar a redução de filmes de  $\text{CeO}_2$  na superfície após uma exposição prolongada ao feixe de raios X. Estudos anteriores relataram que céria perde oxigênio na superfície quando exposto a baixa pressão parcial de oxigênio e quando irradiados por raios X na câmara de XPS<sup>84,85</sup>. A Combinação de XPS e XANES já foi empregada para estudar a dinâmica de redução e de difusão do oxigênio em nanopartículas de céria<sup>86</sup>. Tanto o perfil da profundidade de difusão da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$ , como a redução não intencional da superfície de céria induzida por exposição aos raios X foram relatados.

Para verificar este ponto e para obter uma estimativa da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  no volume do filme, realizamos medições de XANES, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, cujos resultados são mostrados na Figura 4.4.2.1. Um método de ajuste de pico foi aplicado para estimar as concentrações  $\text{Ce}^{3+}$  do espectro XANES do Ce  $L_{\text{III}}$ . Picos foram ajustados com funções gaussianas e uma função arco tangente foi subtraída para simular o salto da borda no espectro<sup>87,88</sup>.

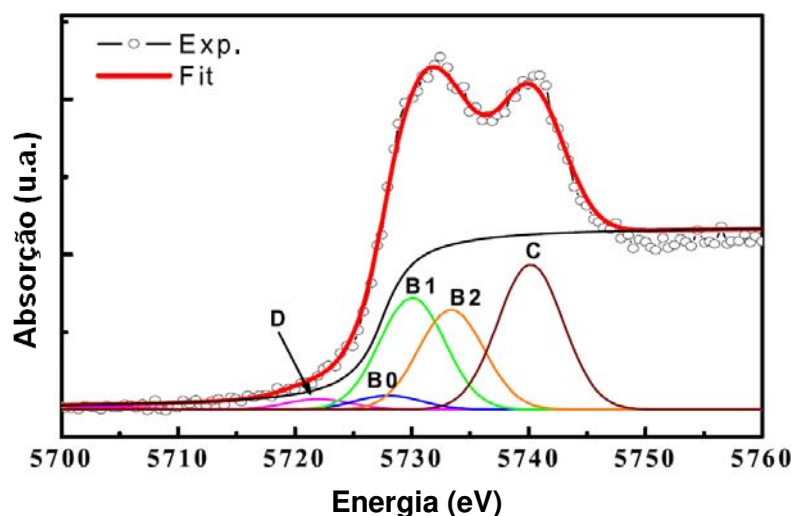


Figura 4.4.2.1 – Exibe o espectro XANES do Ce  $L_{III}$  de um filme crescido a partir de uma solução contendo peróxido de hidrogênio como aditivo.

De acordo com estudos anteriores, o espectro XANES do Ce  $L_{III}$  do  $CeO_2$  resulta da interação das configurações devido à mistura dos orbitais de valência do Ce 4f e do O 2p associados com o desdobramento do campo cristalino do estado final do Ce  $5d^{89,90}$ . O pico nomeado como C na Figura 4.4.2.1 é um pico do  $Ce^{4+}$  e corresponde ao estado final de  $2p4f^05d^1$ . Componentes espectrais B1 e B2 incluem também um pico do  $Ce^{4+}$  com um estado final de  $2p4f^15d^1v$ , o que denota que, além de um elétron excitado a partir da camada do Ce 2p para a camada 5d, um outro elétron é também excitado da banda de valência (camada O 2p) para a camada do Ce 4f, deixando um buraco (representada por v acima) na banda de valência. Na região de pré-borda há um pico denotado por D decorrente da transição proibida de um dipolo devido às transições na parte inferior da banda de condução<sup>91</sup>. No nosso caso, como as amostras depositadas de  $CeO_2$  contém uma pequena quantidade de  $Ce^{3+}$ , como mostrado por dados de XPS na Figura 4.4.1.4 (a). O espectro XANES de um composto de  $Ce^{3+}$ , como exemplo  $Ce(OH)_3$ , é caracterizada por uma única linha branca na borda<sup>92</sup>. O pico está localizado para energias menores que B1, cerca de 2,0 eV distante, e que foi denominada de B0. Tendo isso em mente pode-se usar o peso espectral do pico B0, ou seja, IB0, como uma estimativa da concentração  $Ce^{3+}$  da seguinte forma:

$$[Ce^{3+}] = \frac{I_{B0}}{I_{B0} + I_{B1} + I_{B2} + I_C}.$$

Análises XANES usando software Athena<sup>93</sup> leva a uma concentração  $Ce^{3+}$  para filmes de céria depositadas com  $H_2O_2$  de 3,7%, o que está em bom acordo com resultados obtidos por XPS (3,3%). Portanto, no nosso caso, uma redução da superfície de céria por XPS não é confirmada por XANES. Uma vez que a análise de  $CeO_2$  com XANES é complexa, nós utilizamos a mais acessível e bem estabelecida técnica de XPS para novas avaliações da concentração  $Ce^{3+}$  em nossas amostras.

#### 4.4.3 Análise por EELS

No INSP foram realizadas análises químicas de EELS (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*) nas amostras de céria crescidas por fotoeletrodeposição e ablação laser (Pulsed Laser Deposition – PLD).

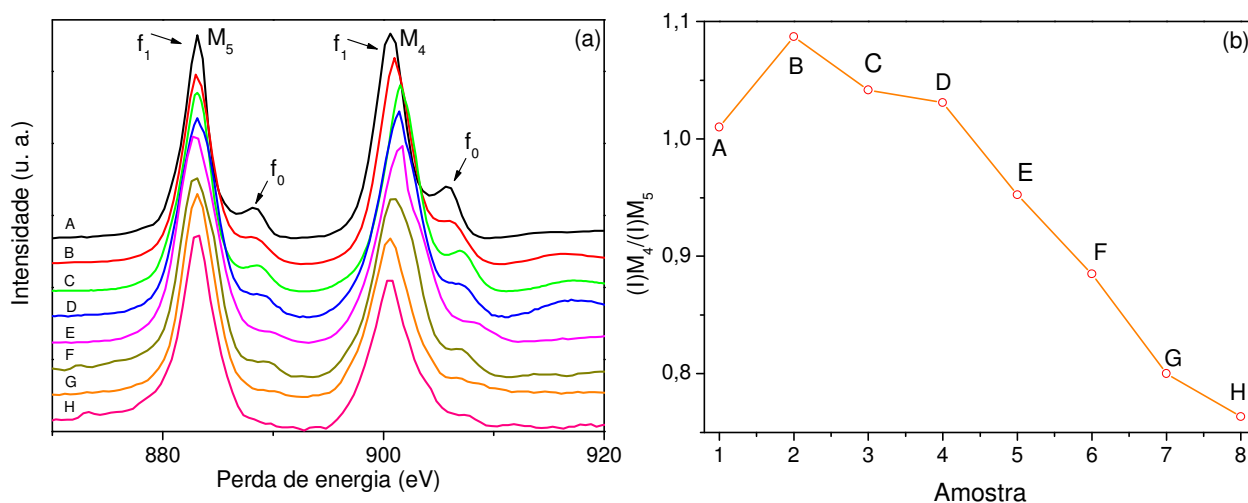
O espectro de EELS do Ce 3d é caracterizada por duas linhas principais, denotada  $f_1$  e denominadas White lines. Estas duas linhas  $f_1$  correspondem às seguintes transições:  $3d_{3/2} \rightarrow 4f_{5/2}$  para  $M_4$ , ~ 901 eV e  $3d_{5/2} \rightarrow 4f_{7/2}$  para  $M_5$  em ~ 883 eV. Os picos  $M_4$ ,  $M_5$  estão associados com o desdobramento spin-órbita. A estrutura fina dos multipletos aparece como linhas brancas e fornece informações valiosas sobre a estrutura eletrônica, incluindo a ocupação do estado 4f. Os picos de  $M_4$  e  $M_5$  do  $Ce^{4+}$  são separadas por aproximadamente 18 eV. Essa separação é característica das duas linhas principais, que são seguidos por duas linhas de altas energias e intensidades mais baixas, denominadas  $f_0$  localizado em ~ 889,2 e 906,7 eV, respectivamente. Há também uma linha fraca na região do  $M_5$  para ~ 879 eV. A intensidade da linha  $f_0$  é relativa aos elétrons que não estão localizados no sub-nível f em razão à forte hibridização entre Ce 4f e O 2p. De acordo com estudos publicados na literatura, o valor da razão  $M_4/M_5$  é de 0,78 para  $Ce^{3+}$  orto-fosfato e 1,10 para  $Ce^{4+}$  em  $CeO_2$ . No entanto, é conhecido que íons  $Ce^{4+}$  nunca são puros, ou seja, que a ocupação do nível 4f

não é zero, o que torna difícil (controverso) a determinação da valência de cério. Assim, não é razoável considerar que o cério apresente um estado de oxidação único, eles estão presentes na forma de uma mistura de íons  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ . A diferença das intensidades dos picos  $M_4$  e  $M_5$  e da razão  $M_4/M_5$  na Figura 4.4.3.1 indicam diferentes concentrações de sítios  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  nas amostras. Conforme a literatura<sup>94,95</sup>, a relação  $M_4/M_5$  aumenta com a concentração relativa de  $\text{Ce}^{4+}$ .

A Figura 4.4.3.1(a) mostra oito espectros de EELS, onde o espectro A é uma medida de XAS de uma amostra de céria crescida por PLD sobre Si(111), os espectros B, C e D são espectros de EELS de amostras de cério crescidas por PLD sobre substratos de  $\text{SrTiO}_3$  (STO), Si(111) e  $\text{SrTiO}_3$  (STO), respectivamente. Os espectros E, F, G e H são espectros EELS obtidos de amostras de céria produzido por eletroquímica sobre substratos de Si(100). Onde, o espectro E foi obtido a partir de uma solução contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução, o espectro F corresponde a uma amostra obtida a partir de uma solução sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução eletroquímica. Os espectros G e H são de amostras produzidas sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução eletroquímica e que foram submetidos ao processo de irradiação iônica à temperatura ambiente, as energias de Ne e doses de irradiação de íons utilizados foram  $350 \text{ keV} - 10^{15} \text{ Ne.cm}^{-2}$  -  $30 \text{ keV} - 10^{15} \text{ Ne.cm}^{-2}$ , respectivamente.

A Figura 4.4.3.1 (b), mostra a razão entre as intensidades dos picos  $M_4$  e  $M_5$ . Podemos observar, na Figura 4.4.3.1(b), que nas amostras de  $\text{CeO}_2$  produzidas por PLD predomina o estado de valência do  $\text{Ce}^{4+}$ , nestas amostras, portanto, existe uma baixa concentração de vacâncias de oxigênio, isto é, estas amostras são similares a uma amostra de  $\text{CeO}_2$  puro estequiométrico. Para as amostras de  $\text{CeO}_2$  produzidas por eletroquímica há um aumento significativo no estado de valência do  $\text{Ce}^{3+}$  e, portanto, um aumento significativo das vacâncias de oxigênio nas amostras. Este aumento no estado de valência do  $\text{Ce}^{3+}$  está diretamente relacionado à forma de preparar a solução eletroquímica, isto é, sem e com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nós também podemos observar que para amostras produzidas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução eletroquímica a concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  é menor que para as amostras produzidas sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , isso mostra que podemos controlar, dentro de

certos limites, a quantidade de vacâncias de oxigênio ou concentração de íons  $\text{Ce}^{3+}$  presentes na amostra através do controle da quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução eletroquímica.



**Figure 4.4.3.1 – (a) Espectros de EELS das transições identificadas como  $M_4$ ,  $M_5$  de amostras B, C e D de filmes de céria produzidas por PLD. O espectro A foi obtido por XAS, sendo aqui mostrado para uma comparação. Espectros EELS das mesmas transições  $M_4$ ,  $M_5$  obtidos para amostras E, F, G e H de filmes de céria produzidas por eletroquímica sobre substratos de Si(100). As amostras E e F foram produzidas com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução, respectivamente. Os espectros EELS identificados por G e H correspondem a amostras, produzidas sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  e que foram submetidas ao processo de irradiação iônica à temperatura ambiente, íons de Ne com fluência de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  com energia de 350 keV e 30 keV, respectivamente. (b) Exibe a razão entre as intensidades dos picos  $M_4$  e  $M_5$ .**

Além disso, podemos observar que o processo de irradiação de íons gera uma quantidade significativa de vacâncias de oxigênio nas amostras, neste caso, G e H na Figura 4.4.3.1(b), corroborando o fato de que irradiação iônica de baixa energia, 30 keV – amostra H, é mais eficaz para a perda de energia nuclear que irradiação iônica com íons de alta energia, 350 keV – amostra G. Desta forma, podemos ainda, com a variação da dose e da energia de irradiação de íons, controlar a quantidade de vacâncias de oxigênio nas amostras. Finalmente, é importante notar que todas as amostras analisadas possuem estrutura de  $\text{CeO}_2$ , como mostrado por caracterizações de TEM e XPS.

#### 4.4.4 Análise de EDS

Foi realizada uma quantificação elementar do Ce usando EDS acoplado ao SEM, sendo o sinal normalizado pela intensidade do Si. Esta análise de EDS é de fundamental importância, já que ela permite estimar a quantidade de vacâncias de cério ( $V_{Ce}$ ), admitindo-se que dois volumes equivalentes das amostras são sondados na análise EDS. Conforme veremos posteriormente, as  $V_{Ce}$  estão diretamente relacionadas com as características ferromagnéticas das amostras de  $CeO_2$ . Uma região selecionada de linhas de emissão L do Ce para amostras A e B é exibido na Figura 4.4.4.1. Os espectros de EDS foram normalizados, pelo sinal do Si, contabilizando um volume de interação analisado similar para ambos os filmes. Para estas medidas, podemos estimar assumindo a densidade volumétrica ( $7,65 \text{ g/cm}^3$ ) do  $CeO_2$ , que a concentração de  $V_{Ce}$  é aproximadamente 8% maior na amostra B (com  $H_2O_2$ ) que na amostra A (sem  $H_2O_2$ ). Por conveniência nós também assumimos que  $V_{Ce}$  afeta pouco a determinação de  $V_O$  por XPS. Embora existam  $V_{Ce}$  em ambas as amostras, podemos assumir que a quantidade de  $V_{Ce}$  é pequena pois uma  $V_{Ce}$  em materiais massivos requer aproximadamente 80 eV para se formar, comparado a 16 eV para a formação de uma  $V_O$ <sup>96</sup>.

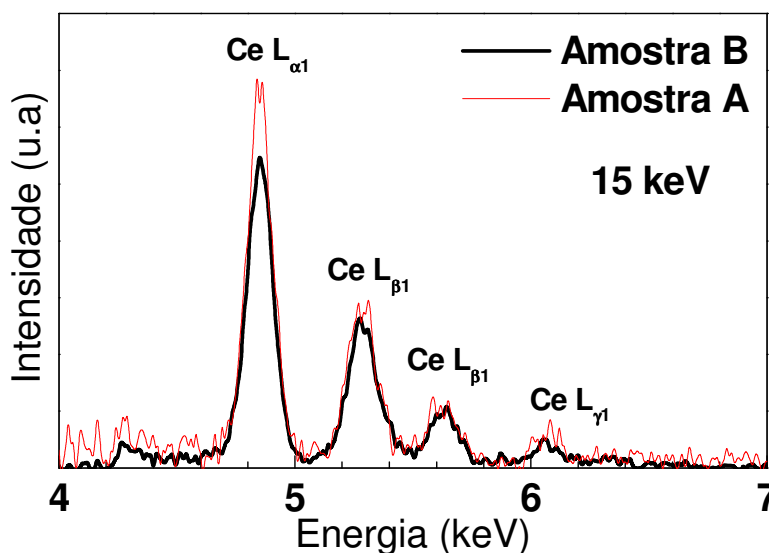


Figura 4.4.4.1 – Espectros de EDS normalizados exibindo regiões de linha de emissão L para amostras A e B eletrodepositadas sobre Si a partir de soluções sem e com  $H_2O_2$ , respectivamente. A diferença entre as intensidades EDS é um indicativo de diferentes quantias de  $V_{Ce}$  nas amostras.

De fato, mesmo que as vacâncias de oxigênio sejam os defeitos mais importantes de compensação de carga na céria sobre uma larga faixa de condições redox, vacâncias de cério, oxigênio intersticial e anti-sítios de cério são também importantes e seu papel tem sido amplamente negligenciado em nanocéria não-estequiométrica<sup>97,98</sup>.

## 4.5 Análise Magnética

Nesta seção serão apresentados os estudos magnéticos comparativos de amostras de céria fotoeletrodepositadas dividido em quatro subseções. Na subseção 4.5.1 é apresentado um estudo magnético comparativo entre amostras de céria crescidas a partir de soluções sem e com  $H_2O_2$  presente na solução, as amostras foram submetidas ao campo magnético aplicado paralelo à superfície do filme. Na subseção 4.5.2 é apresentado o estudo magnético comparativo entre amostras de céria como-depositadas a partir de soluções com e sem  $H_2O_2$  e amostras de céria crescidas com e sem  $H_2O_2$  e submetidas ao processo de irradiação iônica, com o campo magnético aplicado paralelo à superfície dos filmes. Na subseção 4.5.3 é apresentado o estudo magnético comparativo entre amostras de céria crescidas a partir de soluções sem e com  $H_2O_2$  para campos aplicados paralelos e perpendiculares à superfície das amostras. Na Subseção 4.5.4 são apresentados os resultados de cálculos de estrutura de banda para o  $CeO_2$  estequiométrico e com uma vacância de Ce ou O presente em uma célula de  $CeO_2$ . Todos os cálculos de estrutura de banda foram realizados pelo Dr. Sc. Rodrigo Mossanek durante sua tese de doutoramento orientada pelo Professor Dr. Miguel Abatte no Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

### 4.5.1 Análise magnética para filmes crescidos sem $H_2O_2$ e com $H_2O_2$ presente na solução

Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M-H) em 300 K para amostras sem  $H_2O_2$  e amostras com  $H_2O_2$  são exibidas na Figura

4.5.1.1. Ambas as amostras são ferromagnéticas em 300 K com magnetização de saturação ( $M_s$ ) de 92.6 e 118.4 G para amostras crescidas sem e com  $H_2O_2$ , respectivamente. Estes valores correspondem a 1.58 e 1.62 magnetons de Bohr por molécula de  $CeO_2$ , assumindo que os depósitos são cristalinos, para amostras sem e com  $H_2O_2$ , respectivamente. À temperatura ambiente, as remanências são respectivamente  $0.13 M_s$  e  $0.10 M_s$  para as amostras sem e com  $H_2O_2$ , enquanto que o campo coercivo tem aproximadamente o mesmo valor de 110 Oe para ambas as amostras. Comparativamente à amostra crescida sem  $H_2O_2$ , a amostra crescida com  $H_2O_2$  tem menor quantidade de  $V_O$  e uma quantidade maior de  $V_{Ce}$ , conforme análise por EDS, apresentando um momento magnético por molécula de  $CeO_2$  um pouco maior que aquele apresentado pela amostra sem  $H_2O_2$ .

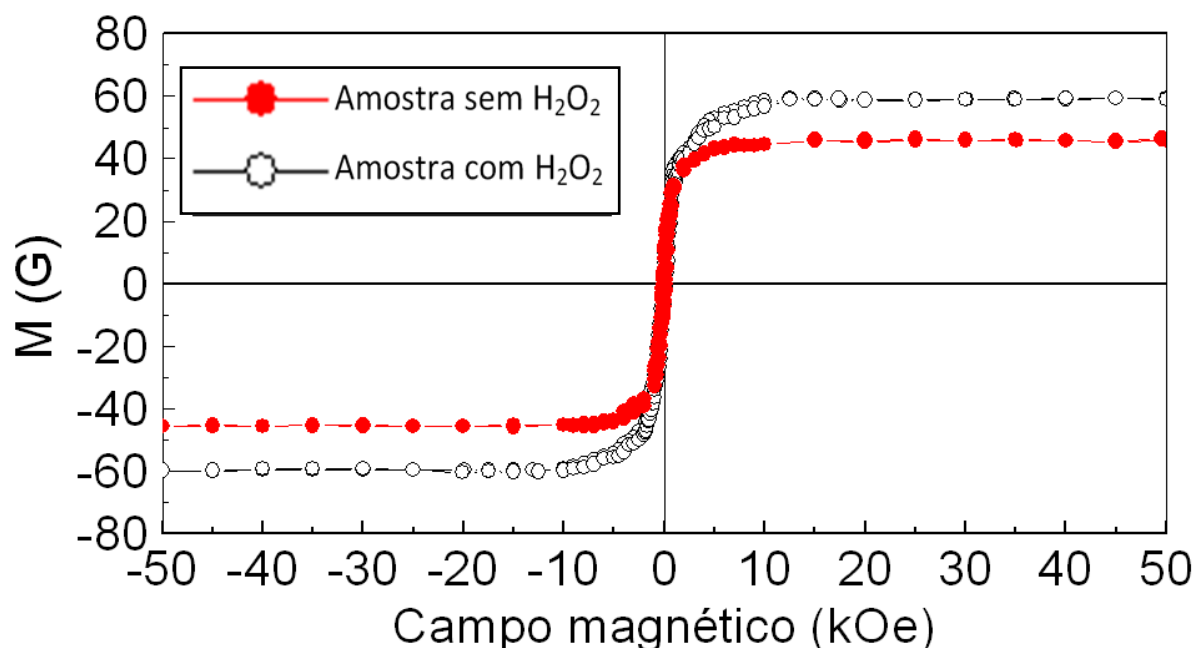
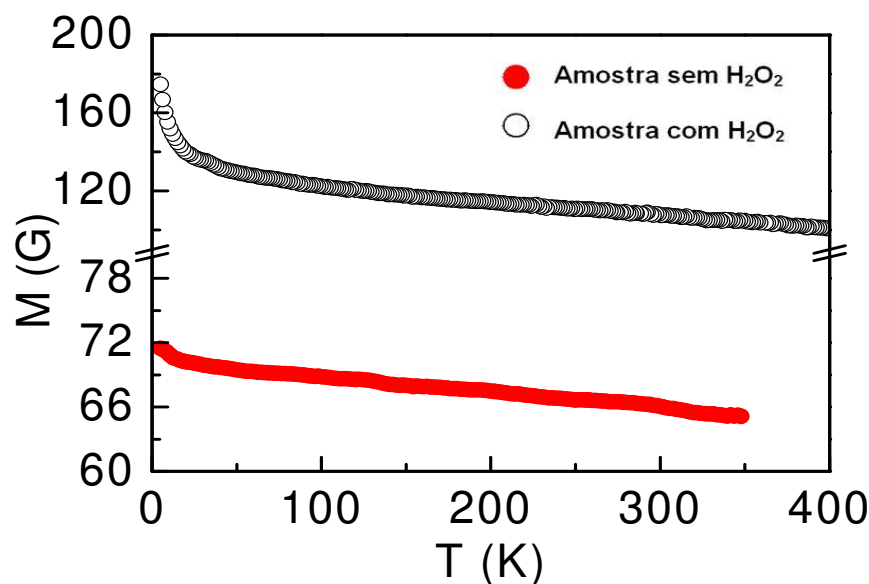


Figura 4.5.1.1 – Curvas  $M - H$  obtidas à temperatura de 298 K para amostra crescida sem e com  $H_2O_2$ .





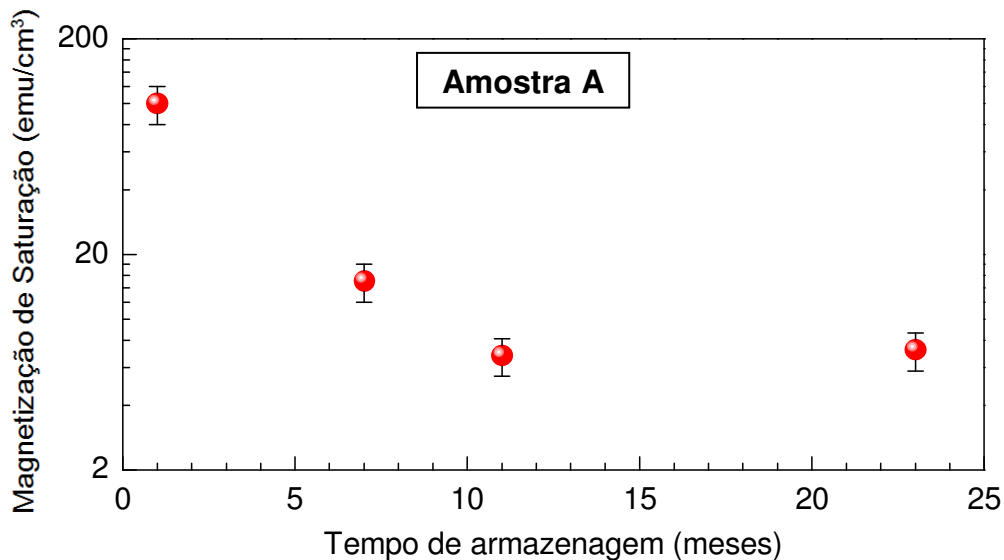
**Figura 4.5.1.2 –** Curvas de magnetização versus temperaturas obtidas mediante resfriamento sob campo magnético aplicado (FC) para as amostras crescidas sem e com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os campos magnéticos aplicados foram respectivamente 1 e 5 kOe nas amostras crescida sem e com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente.

De forma a obter uma visão mais específica da influência das V<sub>O</sub>, investigamos também a magnetização da amostra A (crescida com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente na solução), a qual é similar à amostra crescida com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, embora muito mais espessa. A evolução da magnetização de saturação em função do tempo de armazenagem em condições atmosféricas normais para a amostra A é exibida na Figura 4.5.1.3. Uma redução de forma exponencial na magnetização de saturação de aproximadamente 100.0 para 7.0 emu.cm<sup>-3</sup> é observada ao longo de quase dois anos, observa-se ainda que esta amostra estabiliza uma resposta ferromagnética à temperatura ambiente.

Análises de XPS revelam claramente uma progressiva redução da deficiência em oxigênio nesta amostra. A Figura 4.5.1.4 exibe o espectro XPS da região do O 1s para a amostra A como crescida e após 24 meses de armazenagem em condições atmosférica normais. Este resultado está de acordo com trabalhos já publicados, os quais relatam que vacâncias de oxigênio no interior do CeO<sub>2</sub> tendem a migrar para superfície<sup>99</sup>, onde a oxidação pode ocorrer mais facilmente.

Nós observamos que efeitos de tratamento térmico em atmosfera de O<sub>2</sub> pode também induzir uma atenuação na componente espectral associada com o

oxigênio ligado com íons de  $\text{Ce}^{3+}$ , denotado por  $\text{O}(\text{CeIII})$ , em relação ao oxigênio ligado com íons de  $\text{Ce}^{4+}$ , denotado por  $\text{O}(\text{CeIV})$ . Esta evolução característica é imediatamente seguida por uma atenuação na magnetização de saturação. O efeito de envelhecimento comparativamente ao efeito de recozimento envolve processos de baixa energia em relação ao tratamento térmico com alta temperatura. A amostra envelhecida permite a mobilidade de  $\text{V}_\text{O}$  sem significantes mudanças nos tamanhos de grãos e posições da  $\text{V}_\text{Ce}$ . Desde que o ferromagnetismo em *céria* foi mostrado como estando conectado aos tamanhos de grãos<sup>25,100,101</sup>, uma amostra envelhecida é mais eficaz que a tratada termicamente para demonstrar que há magnetização residual relacionada com  $\text{V}_\text{Ce}$ . A observação da magnetização residual é uma clara manifestação de defeitos magnéticos diluídos, uma vez que indica fortemente a existência de uma contribuição não desprezível vinda de momentos magnéticos associados com  $\text{V}_\text{Ce}$ .



**Figura 4.5.1.3 – Evolução da magnetização de saturação em função do tempo de armazenagem em condições ambientes para a amostra A, revelando uma progressiva perda da magnetização.**

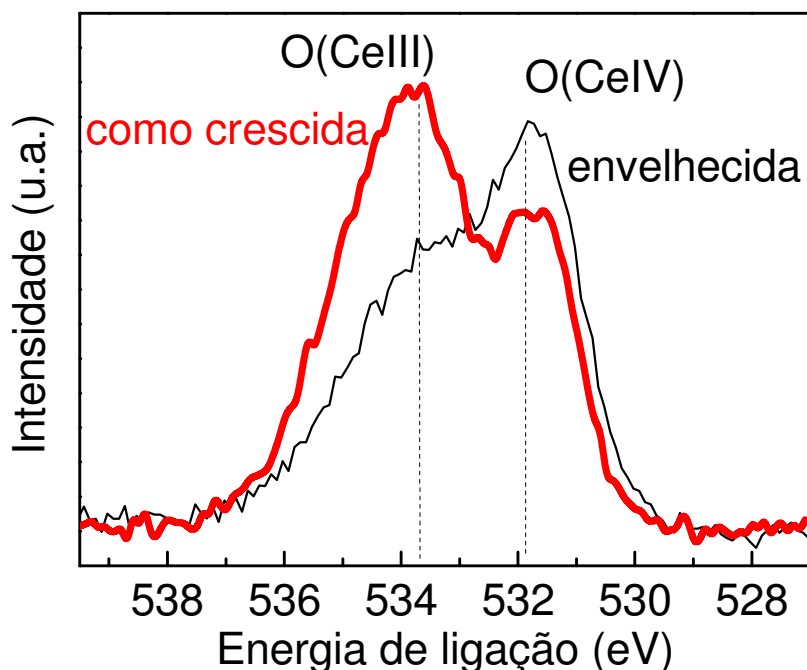


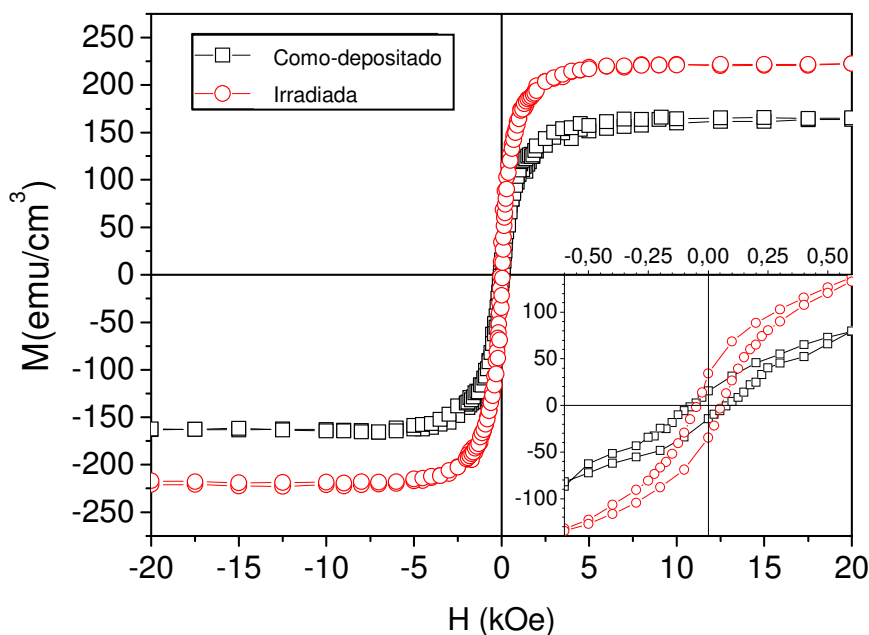
Figura 4.5.1.4 – Espectro de XPS da região do O 1s para a amostra A como crescida e após 24 meses de armazenagem em atmosfera ambiente. Componentes espectrais de energia de ligação maiores e menores, denotadas por O(CeIII) e O(CeIV), correspondem ao oxigênio ligado com íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ , respectivamente. O desdobramento energético entre estas componentes é  $\sim 1.7$  eV, como indicado pelas linhas verticais pontilhadas.

Muitos trabalhos têm recentemente relatado ferromagnetismo à temperatura ambiente (RT-FM) para filmes finos monocristalino<sup>17,19</sup>, policristalino<sup>21,33,102</sup> e nanocristalino<sup>25</sup> de  $\text{CeO}_2$  dopados com Co, bem como, nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopadas com Ni<sup>103,104</sup> e nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  sem dopagem, nanocintas<sup>101</sup>, e nanocubos<sup>25</sup>. Para filmes finos monocristalinos de  $\text{CeO}_2$  dopados com Co, o magnetismo depende sensivelmente da pressão parcial de oxigênio mantida durante o crescimento e/ou tratamentos térmicos. Foi observado que a perda de magnetização é reversível sob atmosfera oxidante e redutora. Para nanocubos de  $\text{CeO}_2$  foi registrado que o momento induzido por vacância de oxigênio depende da localização espacial (superfície ou volume) da vacância no nanocristal<sup>25</sup>. Em contrapartida, nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  dopadas com Ni<sup>103,104</sup> e nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  sem dopagem<sup>100</sup> exibem magnetismo quase independente de  $V_{\text{O}}$ . Nossos experimentos indicam que ambas  $V_{\text{Ce}}$  e  $V_{\text{O}}$

são relevantes para o comportamento ferromagnético. Deste ponto de vista, é esperado que o magnetismo de amostras cristalinas e ordenadas seja fortemente dependentes das  $V_O$  uma vez que uma quantidade reduzida de  $V_{Ce}$  é determinada pela termodinâmica. Por outro lado, é esperado que o magnetismo de amostras policristalinas e desordenadas (inclusive com fração amorfa) com quantidades significativas de  $V_O$  e  $V_{Ce}$  podem ser apenas fracamente dependentes da quantidade de  $V_O$  devido a contribuição do ferromagnetismo intrínseco associado com  $V_{Ce}$ . A observação do paramagnetismo em amostras totalmente cristalinas preparadas por ablação laser e ferromagnetismo em amostras totalmente desordenadas preparadas por eletrodeposição<sup>105</sup> estão em boa concordância com a presente hipótese. Neste sentido, nossos resultados experimentais elucidam resultados controversos encontrados atualmente por vários grupos.

#### 4.5.2 Análise Magnética para Filmes submetidos à Irradiação Iônica

Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M-H) em 300 K, exibidos na Figura 4.5.2.1 foram obtidas para filmes como-preparado utilizando  $H_2O_2$ , bem como após a irradiação com íons de  $Ne^+$  sequencialmente irradiado com energias de 200 e 90 keV, com uma fluência total de  $2.10^{16}$  íons.cm<sup>-2</sup>. O objetivo da irradiação com íons de duas energias subsequentes era atingir um perfil de danos mais ou menos uniforme no filme, tal como calculado pelo SRIM. Curiosamente, o filme irradiado apresenta uma magnetização de saturação de 220 emu.cm<sup>-3</sup>, um valor 38% maior do que o como-depositado<sup>106</sup>. O detalhe da Figura 4.5.2.1 mostra a parte interna das curvas de magnetização revelando campos coercivos entre 50 e 70 Oe. A magnetização remanente aumentou de 9 para 15%, como resultado da irradiação.



**Figura 4.5.2.1 – Comparação entre as curvas magnéticas para um filme como-depositado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e para um filme depositado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sequencialmente irradiado com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias de 200 e 90 keV, com uma fluência total de  $2 \cdot 10^{16}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ . O detalhe exibe a parte interna das curvas de magnetização.**

Para estudar a dependência da magnetização com o número de vacâncias de cério e de oxigênio, e para avaliar os efeitos da variação do número de vacâncias de oxigênio em função da energia e fluência dos íons de  $\text{Ne}^+$  um conjunto de filmes foram depositados a partir de soluções sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e posteriormente irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias de 30 e 350 keV e com fluências de  $2 \cdot 10^{14}$  e  $2 \cdot 10^{16}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ , com alvos mantidos à temperatura ambiente. Fatias do mesmo filme como-depositado com peróxido de hidrogênio foram utilizadas na análise comparativa. Simulações por SRIM mostraram que para os filmes de  $\text{CeO}_2$  irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  com energia de 30 keV, a perda de energia sobre a espessura do filme corresponde a 43% de perda eletrônica e 57% de perda nuclear. No caso de filmes de  $\text{CeO}_2$  irradiados com íons  $\text{Ne}^+$  com energia de 350 keV, a perda de energia corresponde a 87% eletrônica e 13% Nuclear. Simulações com SRIM também mostram uma proporção estimada de cerca de 1:10 entre vacâncias de oxigênio ( $V_{\text{O}}$ ) e vacâncias de cério ( $V_{\text{Ce}}$ ) para ambas as energias de íons.

Medidas magnéticas foram realizadas para todos os filmes irradiados. A magnetização do filme como-depositado com a menor concentração de vacâncias de oxigênio (preparado com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) será usado como referência para os valores de magnetização de saturação. A Figura 4.5.2.2 exibe curvas de magnetização para o filme como-depositado e filmes irradiados. Na Figura 4.5.2.2 (a), o valor de magnetização de saturação é maior para o filme irradiado com íons de  $\text{Ne}^+$  com energia de 30 keV e fluência de  $2 \cdot 10^{16}$  íons. $\text{cm}^{-2}$  que para o filme irradiado com íons  $\text{Ne}^+$  com energia de 350 keV e mesma fluência de íons, ambos filmes irradiados exibem maior magnetização de saturação que o filme como-depositado. Lembramos que o filme como-depositado apresenta uma menor concentração de  $V_{\text{O}}$  e ainda mais baixas  $V_{\text{Ce}}$ . Além disso, simulações por SRIM indicam que a irradiação com íons  $\text{Ne}^+$  gera mais  $V_{\text{Ce}}$  que  $V_{\text{O}}$ . É interessante notar que as simulações SRIM fornecem resultados de um cenário balístico, ou seja, os efeitos termodinâmicos como recozimento dinâmico durante a irradiação não são levados em consideração. Estamos conscientes de que uma quantidade significativa de defeitos balísticos produzidos vão se recombinar, e o montante final de defeitos será menor que os dados por SRIM.

A dependência da magnetização com a fluência dos íons, para filmes irradiados com íons  $\text{Ne}^+$  com energia de 350 keV é mostrado na figura 4.5.2.2 (b), novamente em comparação com o filme como depositado preparado com peróxido de hidrogênio. O valor da  $M_{\text{S}}$  é aproximadamente o mesmo que para o filme como-depositado quando a fluência é de  $2 \cdot 10^{14}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ . Aumentando-se a fluência para  $2 \cdot 10^{16}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ , o valor da  $M_{\text{S}}$  aumenta. Neste caso, o filme irradiado é bastante desordenado exibindo uma probabilidade equivalente de sites iônicos com estados de valência de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ .

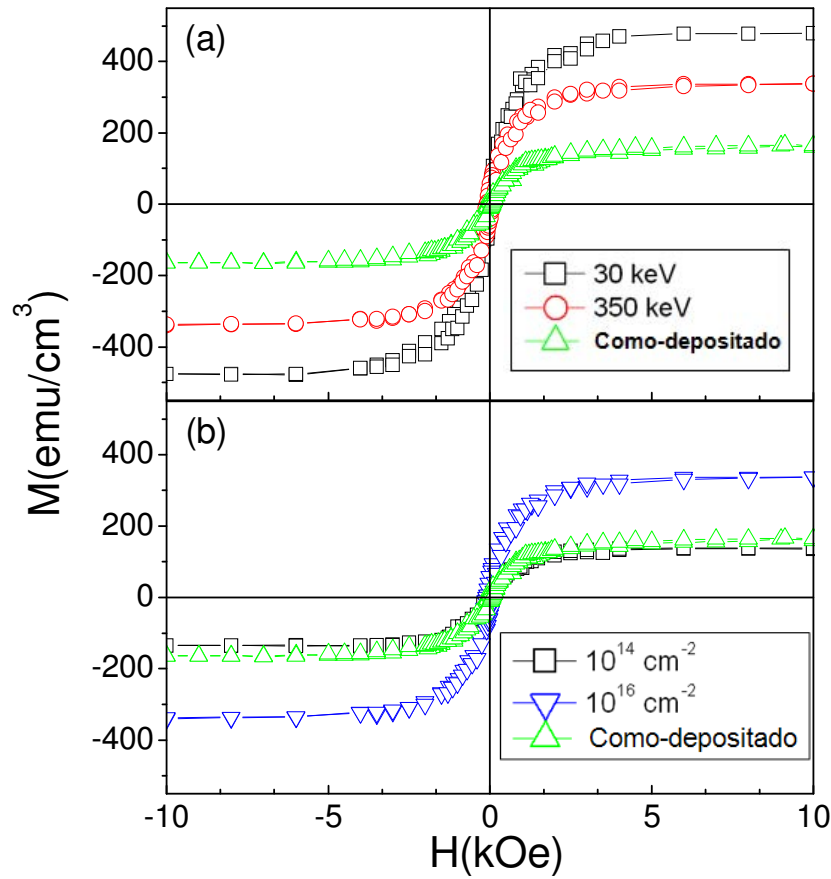


Figura 4.5.2.2 – Comparação entre as curvas de magnetização para um filme como depositado com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e filmes depositados sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (a) irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias de 30 e 350 keV e com fluências de  $2 \cdot 10^{16} \text{ íons} \cdot \text{cm}^{-2}$ , e (b) irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  com energias de 350 keV e com fluências de  $2 \cdot 10^{14}$  e  $2 \cdot 10^{16} \text{ íons} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

A Tabela 4.5.2.1 resume os resultados da  $M_S$  e da concentração  $\text{Ce}^{3+}$ . Nossos filmes tendo uma concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  nominal variando de 0 a 47,2% apresentam comportamento magnético macio, com valores de magnetização de saturação variando entre 10 e 372  $\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ , remanência entre 6 e 18% e os campos coercivos inferiores a 100 Oe. Nossos dados magnéticos indicam um comportamento ferromagnético bastante robusto à temperatura ambiente, mesmo com a desordem estrutural induzida por irradiação iônica. De acordo com a Tabela 4.5.2.1, a tendência observada é que a magnetização de saturação aumente com a concentração  $\text{Ce}^{3+}$ .

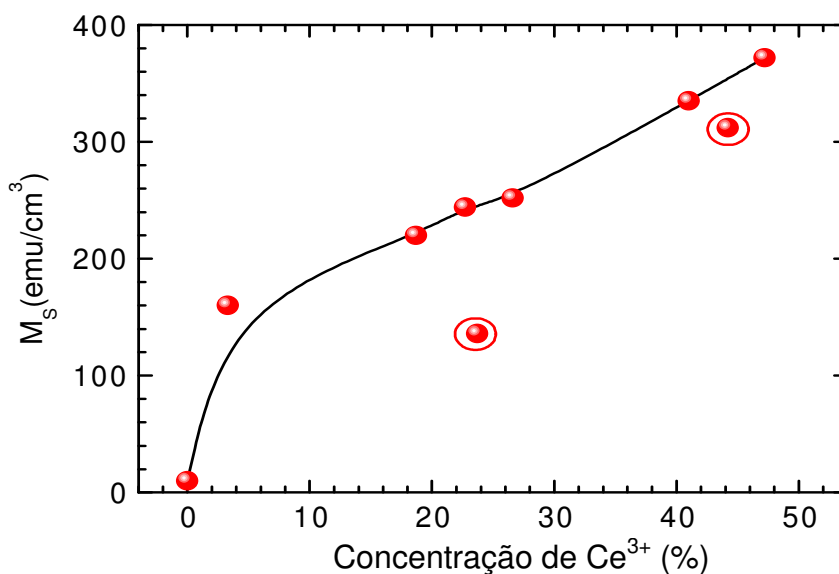
**Tabela 4.5.2.1** – exibe os resultados da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  determinados por XPS e os resultados da  $M_S$  determinados por magnetometria SQUID para: um filme preparado com peróxido de hidrogênio e envelhecido por 24 meses, para filmes como depositados com e sem aditivo e filmes depositados com e sem aditivo submetidos ao processo de irradiação com íons de  $\text{Ne}^+$ .

Amostra	Energia (keV)	Fluência ions/cm <sup>2</sup>	$\text{Ce}^{3+}$ (%)	$M_S$ (emu/cm <sup>3</sup> )
envelhecida sob condições atmosférica	-	-	~0,0	10
Como-depositada com $\text{H}_2\text{O}_2$	-	-	3,3	160
depositada com $\text{H}_2\text{O}_2$ e irradiada	90 / 200	$2 \times 10^{16}$	18,7	220
Como-depositada sem $\text{H}_2\text{O}_2$	-	-	22,7	244
depositada sem $\text{H}_2\text{O}_2$ e irradiada	30	$2 \times 10^{16}$ $2 \times 10^{14}$	47,2 44,6	372 312
	350	$2 \times 10^{16}$ $2 \times 10^{14}$	41,0 23,7	335 136

Filmes de  $\text{CeO}_2$  eletrodepositados a partir de soluções com  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam baixa concentração  $V_O$  (cerca de 1,7%, assumindo dois sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  por  $V_O$ ), enquanto os filmes depositado sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam uma concentração bem maior de  $V_O$ . A presença da  $V_{\text{Ce}}$  é plausível, em ambos os filmes. No entanto, a grande energia necessária para remover íons  $\text{Ce}^{4+}$  tendo coordenação igual a oito faz com que a expectativa para a formação de  $V_{\text{Ce}}$  seja muito baixa sob equilíbrio termodinâmico. A magnetização de saturação observada em filmes expostos ao ar por vários meses não é desprezível, principalmente se associada à presença da  $V_{\text{Ce}}$ , como discutido na subseção 4.5.1<sup>107</sup>, em filmes como-depositados com aditivo com concentração  $\text{Ce}^{3+}$  menor do que a sensibilidade do equipamento de XPS. A quantidade não negligenciável de  $V_{\text{Ce}}$  vem do fato de que a eletrodeposição é um técnica de não-equilíbrio. Um aumento intencional de  $V_{\text{Ce}}$  com relação ao  $V_O$  pode ser conseguido através da irradiação iônica e poderia acentuar a dependência do comportamento ferromagnético em filmes de céria em relação às  $V_{\text{Ce}}$ . Pequenos valores de  $M_S$  para baixa concentração de  $V_O$  (10 emu.cm<sup>-3</sup>) poderia ser atribuído à artefatos experimentais, como a contaminação e impurezas no processamento



das amostras, bem como negligência nos procedimentos de medição, tais artefatos podem produzir valores de magnetização tão elevados quanto 30-50  $\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$  <sup>108, 109, 110, 111</sup>. No entanto, nós encontramos valores de  $M_S$  tão altos quanto 370  $\text{emu} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Além disso, a Figura 4.5.2.3 evidencia uma correlação direta entre  $M_S$  e a concentração de  $\text{Ce}^{3+}$ , excluindo, portanto, resultados incertos associados a fontes espúrias de magnetismo.



**Figura 4.5.2.3** – Exibe a magnetização de saturação ( $M_S$ ) em função da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$ . Os dois pontos circundados correspondem à irradiação com íons de  $\text{Ne}^+$  com fluência de  $2 \cdot 10^{14}$  íons. $\text{cm}^{-2}$ . A linha sólida é apenas uma guia para os olhos.

Simulações com o software SRIM indicam que irradiações com íons de  $\text{Ne}^+$  poderia aumentar o número de  $V_{\text{Ce}}$  em relação às  $V_{\text{O}}$ , mesmo que  $V_{\text{O}}$  ainda continue a ser os defeitos nativos mais importante ao longo de um vasto leque de condições. Sem dúvida, vacâncias e oxigênio intersticial, bem como antisítios de cério, também são gerados por irradiação iônica. Trabalhos anteriores relatados por Ohno *et al*<sup>83</sup> sobre os efeitos da irradiação de íons rápidos e pesados em céria (filmes finos e filmes massivos) demonstraram uma diminuição no número de coordenação de átomos O em torno do Ce, enquanto o estado de valência dos átomos de Ce é parcialmente alterado de +4 para +3 pela irradiação. Para explicar tais efeitos, a contribuição da excitação eletrônica induzida pelos íons incidente tem que ser considerada. Em recentes experimentos, íons complexos de  $\text{Ti}^{3+}$  em filmes de  $\text{TiO}_2$  não dopados associados com vacâncias de oxigênio

geradas por irradiação iônica foram relacionadas à observação de ferromagnetismo à temperatura ambiente<sup>112</sup>. Estes resultados estão de acordo como os nossos resultados apresentados e confirmam as nossas conclusões.

Filmes irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  apresentam um grande desvio em sua estequiometria, associada à deficiência de oxigênio como mostra as análises de XPS. Concomitantemente, os filmes irradiados apresentam uma significativa fração amorfa. Simulações realizadas com o software SRIM mostram que a concentração de vacâncias, tanto de Ce quanto de O aumentam devido a irradiação iônica. Maior número de vacâncias são esperadas para filmes irradiados com íons de  $\text{Ne}^+$  com energia de 30 keV do que os irradiados com 350 keV, pois as vacâncias são principalmente geradas pelas colisões nucleares, ou seja, o número de vacâncias será maior para pequenas energias de irradiação, pois apresentam alta perda de energia nuclear. O número de vacâncias e defeitos induzidos pelos íons também deverá aumentar com a fluência.

Análises de XPS indicam elevados níveis de redução de  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  em nossos filmes de céria irradiados. Mesmo baixos níveis de redução de  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  são associados com  $\text{V}_\text{O}$  que, em geral, são agrupadas aos pares. Estes aglomerados são precursores, depois de uma redução mais profunda<sup>82</sup>, de uma cadeia de defeitos principalmente ordenados ao longo das direções cristalográficas  $\langle 111 \rangle$  da rede tipo fluorita. As vacâncias tanto de O quanto de Ce e o grau de desordem do filme são esperados aumentar com o aumento da fluência dos íons. Um gráfico de  $M_s$  em função da concentração  $\text{Ce}^{3+}$  para vários filmes estudados é mostrado na Figura 4.5.2.3. Em particular, exibimos também, a magnetização residual de um filme armazenado por 24 meses sob condições atmosféricas, que se torna quase estequiométrica devido à oxidação ao ar.

Uma questão experimental importante é que os filmes antes ou após a irradiação apresentam baixos valores de remanência. Possíveis razões para estes baixos valores de remanência podem estar associadas ao desenvolvimento de uma anisotropia multiaxial, a estados de tensão, e os efeitos de desmagnetização associados com a formação de paredes de domínio nos contornos de grão, são

algumas razões possíveis, mas isto ainda não está claro. Para elucidar este assunto métodos de visualização dos domínios magnéticos são necessários.

Um rápido aumento na  $M_S$  para concentração de  $Ce^{3+}$  abaixo 20% é observado na Figura 4.5.2.3. Este aumento é seguido por um aumento quase linear da  $M_S$  para a concentração de  $Ce^{3+}$  até 47,2%. Como o número  $V_{Ce}$  não deverá alterar-se significativamente à temperatura ambiente e devido ao efeito do envelhecimento, o rápido aumento da  $M_S$  sugere que a presença de ambos  $V_O$  e  $V_{Ce}$  são importantes na estabilização do ferromagnetismo. Por outro lado, o aumento quase linear da  $M_S$  para altas concentrações de  $Ce^{3+}$  sugere que a interação entre as vacâncias não inibe o ferromagnetismo. A possibilidade de efeitos provenientes da compensação de vacâncias interagindo antiferromagneticamente, conforme previsto pela Osorio-Guill'en *et al*<sup>113</sup> em  $HfO_2$  não dopados, não são consistentes com nossos resultados. Igualmente, também estão em contraste com os resultados obtidos por Liu *et al*<sup>114</sup> em que a  $M_S$  é independente da concentração de  $V_O$  em  $CeO_2$ , preparado como nano partículas, e não dopado. Estes autores dizem que o recozimento realizado nas amostras, quer ao ar ou em um ambiente muito redutor, leva à amostras, de nano partículas, sem sinais ferromagnéticos. Nós Acreditamos que estes resultados controversos são, em parte, devido à estrutura cristalina dos precipitados sintetizados, que antes e depois do recozimento provavelmente tinha quantidades insignificantes de  $V_{Ce}$ . Por outro lado, o magnetismo depende dos defeitos induzidos pela localização das  $V_O$  na estrutura tipo fluorita<sup>115</sup> e a técnica utilizada para sondar as vacâncias na referência [106] não possui sensibilidade para detectar pequenas mudanças na estequiometria da superfície. Shah *et al*<sup>116</sup> mostrou em um recente trabalho que mesmo amostras massivas (filmes espessos) de  $CeO_2$  dopado com Co exibem ferromagnetismo à temperatura ambiente intimamente ligado com as vacâncias de oxigênio. Tanto dados experimentais e cálculos de primeiros princípios reforçam o papel crucial das vacâncias de oxigênio, sugerindo que um mecanismo de troca ferromagnético envolve um elétron polarizado em spin preso nos locais da vacância de oxigênio. Talvez a relação entre os estados de superfície química e propriedades magnéticas

apontadas por Li *et al*<sup>117</sup> em nanopartículas de CeO<sub>2</sub> poderiam explicar os resultados contraditórios descrito por Liu *et al*<sup>114</sup>. De acordo com Li *et al*<sup>117</sup>, o ferromagnetismo não está relacionado à vacâncias de oxigênio na superfície, mas aos pares de valência mista Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> da camada superficial. De qualquer forma, a magnetização de saturação em função do número de pares de valência mista Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> mostrada na Figura 4 da Ref. [109] estão em boa concordância com os nossos resultados atuais.

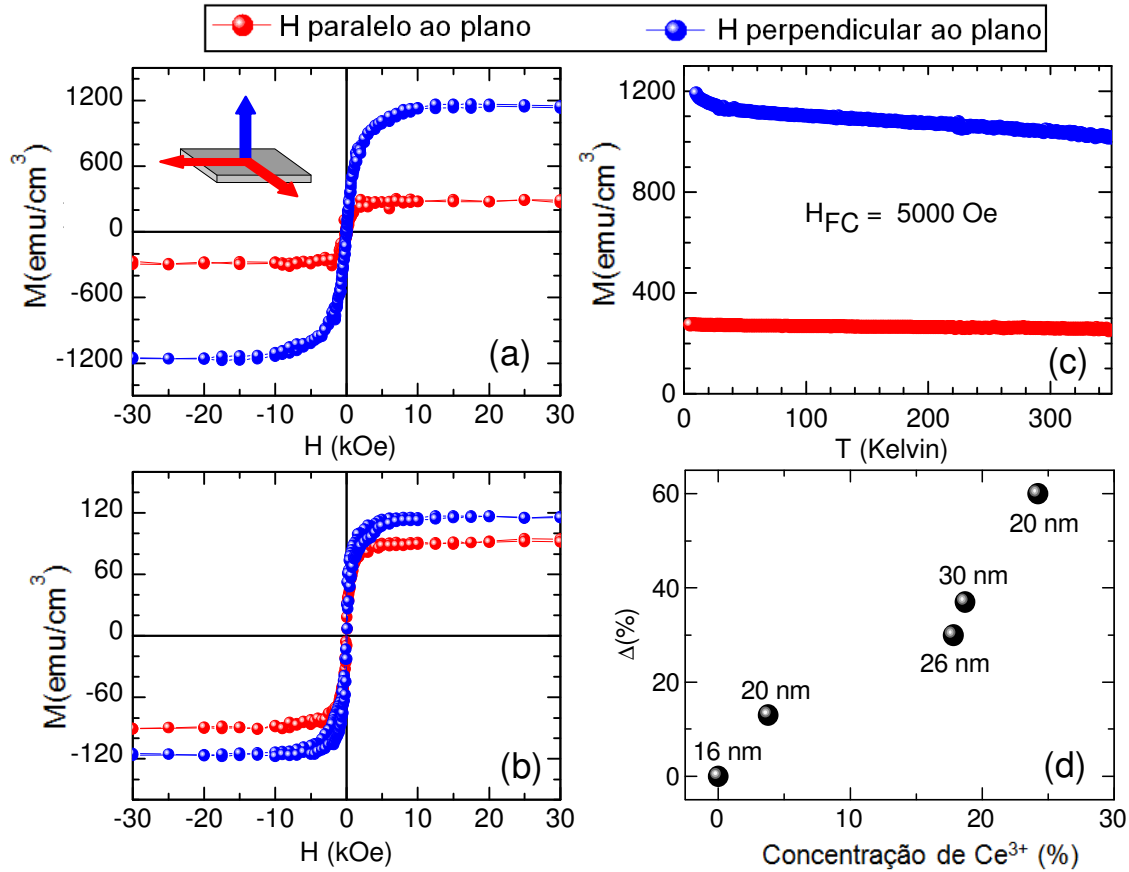
#### **4.5.3 Análise Magnética para filmes submetidos à campos magnéticos paralelos e perpendiculares à superfície do filme**

Nesta subseção descrevemos uma origem comum para o ferromagnetismo à temperatura ambiente e grande anisotropia perpendicular da magnetização (ou momento magnético) de saturação e sua dependência com a temperatura em filmes finos de CeO<sub>2</sub><sup>118</sup>. Nossas amostras apresentam valores de saturação de magnetização perpendicular que podem alcançar duas ordens de magnitude maior que os valores encontrados em trabalhos de óxidos magnéticos (dopado e não dopado) publicados na literatura. Apresentamos os resultados de duas amostras de céria de 20 nm de espessura, crescidas a partir de uma solução sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, portanto com deficiência de oxigênio na solução, e de uma solução com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

As curvas de magnetização de filmes de CeO<sub>2</sub> com deficiência de oxigênio, filme crescido sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são mostrados na Figura 4.5.3.1(a), ao passo que os valores correspondentes para a amostra, crescida com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, quase estequiométrica são mostrados na Figura 4.5.3.1 (b). O valor da magnetização de saturação ( $M_S$ ) para a amostra crescida sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é relativamente elevado, aproximadamente 1.150 emu.cm<sup>-3</sup>, em comparação com o valor da magnetização de saturação ( $M_S$ ) para uma amostra de Fe massiva (*bulk*) que chega a 1740 emu.cm<sup>-3</sup>.

Uma característica marcante das medidas é a grande diferença, aproximadamente 870 emu.cm<sup>-3</sup>, entre a  $M_S$  com o campo magnético aplicado

perpendicular e o campo magnético aplicado paralelo à superfície da amostra, a qual é definida como anisotropia de magnetização. Tanto os valores da  $M_S$ , aproximadamente  $117 \text{ emu.cm}^{-3}$ , e da anisotropia  $26 \text{ emu.cm}^{-3}$ , são muito baixos para a amostra crescida com peróxido de hidrogênio.



**Figura 4.5.3.1 –** Curvas de magnetização medidas à temperatura ambiente com campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano dos filmes para (a) filmes de  $\text{CeO}_2$  crescidos sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  e (b) filmes de  $\text{CeO}_2$  crescidos com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O detalhe mostra a geometria do campo magnético aplicado. (c) Exibe a dependência da magnetização medida com a temperatura para campos aplicados paralelos e perpendiculares à superfície do filme com  $H_{FC} = 5 \text{ kOe}$  para o filme crescido sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (d) Influência da concentração de  $\text{Ce}^{3+}$  na anisotropia de magnetização definida como:  $\Delta = 100 \times (M_{\text{perp}} - M_{\text{para}}) / (M_{\text{perp}} + M_{\text{para}})$ . A espessura de cada filme é fornecida.

A Tabela 4.5.3.1 resume os seguintes valores das curvas de magnetização:  $M_S$  perpendicular ( $M_S$  perp.) e paralela ( $M_S$  par.) para as amostras crescidas sem e com peróxido de hidrogênio na solução; a diferença entre as  $M_S$  ( $M_S$  perp. -  $M_S$  par.); a magnetização remanente perpendicular (rem. perp.) e paralelo (rem. par.) e os campos coercivos perpendiculares (perp.) e paralelos (par.).

**Tabela 4.5.3.1** - resume as características magnéticas para os filmes crescidos com e sem aditivo.

Amostra	$M_S$ perp. (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M_S$ par. (emu.cm <sup>-3</sup> )	$M_S$ perp. - $M_S$ par. (emu.cm <sup>-3</sup> )	Campo rem. perp. (%)	Campo rem. Par.(%)	Campo coercivo perp. (Oe)	Campo coercivo par. (Oe)
Crescida sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1150	280	870	3,3	10,9	50	94
Crescida com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	117	91	26	23,1	15,4	65	65

A dependência da magnetização com a temperatura para campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao plano do filme para amostra crescida sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é mostrado na Figura 4.5.3.1 (c). A anisotropia é fracamente dependente da temperatura. A Figura 4.5.3.1(d) mostra a tendência de aumento da anisotropia de magnetização com concentração Ce<sup>3+</sup>. Exceto o ponto na origem que correspondente a um filme fino de CeO<sub>2</sub> com alta textura cristalina (111) preparado por ablação laser (PLD), todos os outros pontos correspondem a filmes eletrodepositados com espessura variável e uma textura nanocristalina similar. Apesar do inter-relacionamento dos efeitos de textura e deficiência de oxigênio, a anisotropia não é dependente da espessura.

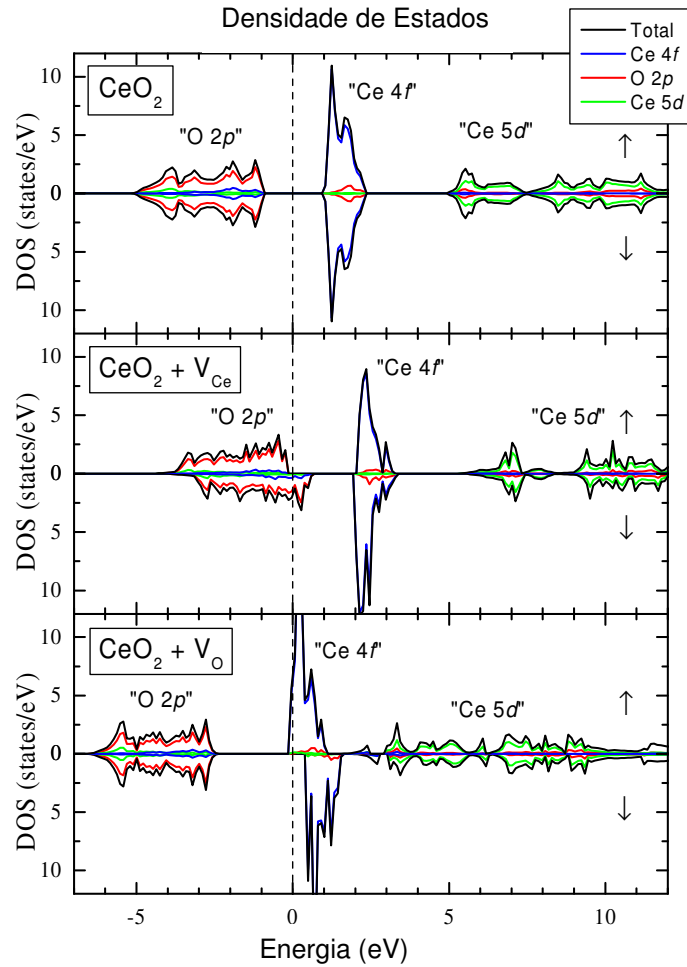
Os altos valores de magnetização dos filmes de CeO<sub>2</sub> não estequiométrico são consistentes com nossos estudos que recentemente foram publicados<sup>107,73</sup>. No entanto, a grande anisotropia de magnetização é uma característica adicional e surpreendente. Em contraste com os sistemas de elétrons d (HfO<sub>2</sub><sup>119,120</sup>, ZnO<sup>121</sup> e SnO<sub>2</sub><sup>122</sup>), que se satisfazem no estado fundamental, sistemas com elétrons f não são satisfeitos e o momento magnético orbital pode ser orientado aleatoriamente ao longo da direção do campo cristalino. A tentativa de explicação da anisotropia marcante encontrada em CeO<sub>2</sub> em termos de laços de corrente de orbital estendido e magnetismo de banda de impureza, como invocadas para filmes de óxido de metal de transição<sup>119,120,121,122</sup> deve excluir dopantes 3d e ordenamento estrutural de longo alcance<sup>122</sup>.

Um possível mecanismo de quebra de simetria em filmes de CeO<sub>2</sub> desordenado vem do alinhamento preferencial dos planos (111) paralelos à

superfície do filme. Na subseção 4.5.4 serão apresentados os cálculos de estrutura de banda que corroboram esta possibilidade.

#### 4.5.4 Cálculos de estrutura de banda

Adicionalmente aos nossos resultados experimentais apresentamos os resultados de um cálculo de estrutura de banda para o  $\text{CeO}_2$  estequiométrico, bem como, para uma única vacância de Ce ou O presente em uma super-célula de  $\text{CeO}_2$ . Estes cálculos teóricos usando o método Linear Muffin Tin Orbital (LMTO)<sup>123</sup> foram realizados pelo Dr. Sc. Rodrigo Mossaneck durante sua tese de doutoramento orientada pelo Prof. Dr. Miguel Abatte no Curso de Pós-Graduação em Física da UFPR. A Figura 4.5.4.1 exibe a densidade de estados resolvida em spin do  $\text{CeO}_2$  estequiométrico, bem como, para uma vacância de Ce e uma vacância de O na célula de  $\text{CeO}_2$ .  $\text{CeO}_2$  estequiométrico é um isolante diamagnético com uma banda proibida de aproximadamente 1.8 eV. A banda de valência é formada principalmente por estados de O 2p, enquanto que a banda de condução é composta principalmente por estados de Ce 4f e Ce 5d. Estes resultados estão em excelente concordância com cálculos de bandas eletrônicas relatados anteriormente<sup>124</sup>.



**Figura 4.5.4.1 – Densidade de estados (DOS) resolvidos em spin ( $\downarrow$  ou  $\uparrow$ ) para  $\text{CeO}_2$  estequiométrico (a) bem como para  $\text{CeO}_2$  com uma vacância de Ce ( $V_{\text{Ce}}$ ) (b) e para  $\text{CeO}_2$  com uma vacância de oxigênio ( $V_{\text{O}}$ ) (c) em uma super-célula de  $\text{CeO}_2$ . A DOS é decomposta nas contribuições parciais principais dos orbitais O  $2p$ , Ce  $4f$ , e Ce  $5d$ .**

A vacância de Ce torna o  $\text{CeO}_2$  um ferromagneto semi-metálico com o nível de Fermi interceptando a banda minoritária do O  $2p$ . Assim o momento magnético neste caso está associado principalmente com os estados O  $2p$ . Por outro lado, a vacância de O produz um ferromagneto semi-metálico com o nível de Fermi cortando a banda majoritária do Ce  $4f$ . Neste caso, o momento magnético é originado dos estados do Ce  $4f$ . Estes resultados indicam claramente que ambas as vacâncias de Ce e O contribuem para o ferromagnetismo observado em  $\text{CeO}_2$ . Os cálculos revelam um momento magnético de 4 magnetons de Bohr por vacância de Ce e 2 magnetons de Bohr por vacância de O. Embora termodinamicamente o número de  $V_{\text{Ce}}$  é esperado ser bem menor que o de  $V_{\text{O}}$ , o



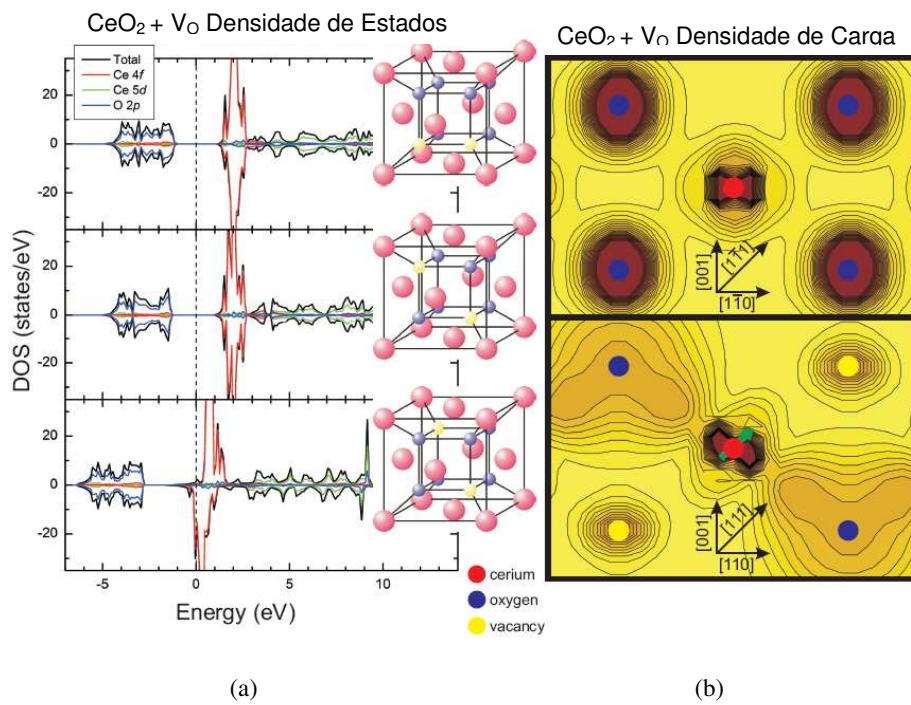
relativamente alto momento magnético associado a presença da  $V_{Ce}$  pode resultar em uma contribuição substancial para as propriedades magnéticas do  $CeO_2$ . Assim, até mesmo uma pequena fração de  $V_{Ce}$  pode ajudar a explicar a magnetização residual observada em amostras envelhecidas, conforme mostrado na Figura 4.5.1.3. Desta forma, os momentos magnéticos de defeitos pontuais diluídos podem ter um papel similar a de um cátion  $3d$  magnético no caso dos óxidos magnéticos diluídos.

A fim de investigar a origem da anisotropia, temos examinado uma célula 25% deficiente em oxigênio usando a teoria do funcional da densidade (DFT), cálculos dentro da aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), com o método do potencial total Linear Muffin-Tin-Orbital (LMTO). O espaço de grupo do  $CeO_2$  foi  $Fm\bar{3}m$ , o parâmetro de rede foi  $a = 0,541$  nm, e as posições atômicas foram Ce (4a) (0; 0; 0) e O (8c) ( $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{1}{4}$ ). O conjunto de base para que os elétrons de valência (semi-core) consistiu de orbitais (2s), 2p e 3d para O, e orbitais 6s (5p), 5d e 4f para o Ce. Os cálculos foram realizados em um super célula  $Ce_4O_8$  com uma concentração de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) de 25%, considerando todas as configurações possíveis para um par de vacâncias de oxigênio.

A densidade de estados resolvida em spin (DOS) foi calculada tendo em conta as três diferentes configurações das duas  $V_O$  na super célula. A Figura 4.5.4.2 (a) mostra que  $CeO_2$  é paramagnético para pares  $V_O$  localizadas ao longo das direções [100] e [110]. Por outro lado  $CeO_2$  torna-se ferromagnético quando os pares  $V_O$  estão localizados ao longo da direção [111]. A estabilização relativa da energia da fase ferromagnética em relação a uma fase paramagnética é relativamente grande (-169 meV) e, por isso, compatível com o ferromagnetismo à temperatura ambiente. Conforme é mostrado no painel inferior da Figura 4.5.4.2 (a), o nível de Fermi (linha pontilhada) intercepta a banda majoritária do Ce 4f. O momento magnético é 2,67  $\mu_B$  por  $V_O$ , sendo principalmente relacionados com o estado do Ce 4f. Gráficos da densidade de carga nos planos diagonais do cubo que contém o eixo  $\langle 111 \rangle$  são mostrados na Figura 4 (b). No

plano  $(1\bar{1}0)$  a distribuição da carga polarizada está distorcida de tal maneira que alinha o momento de spin com o eixo cristalográfico  $\langle 111 \rangle$ .

Da mesma forma que a formação de vacâncias ao lado de um par de átomos de  $\text{Ce}^{3+}$  requer um mínimo de energia<sup>125</sup>, a configuração de multipletos mais estável de vacâncias de oxigênio em  $\text{CeO}_2$  são redes de pares ao longo dos eixos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$  da estrutura tipo fluorita<sup>126</sup>. Assim, a formação de redes ferromagnéticas de pares de  $\text{V}_\text{O}$  ao longo do eixo cristalográfico  $\langle 111 \rangle$  poderia conduzir a grande anisotropia perpendicular da magnetização. A textura nanocrystalina (111) imposta pela faceta mais estável termodinamicamente e o número de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  essencialmente determinam a magnitude da anisotropia.



**Figura 4.5.4.2 - (a) Densidade de estados resolvida em spin (DOS) com cálculos realizados para uma super célula de  $\text{CeO}_2$  25 % deficiente em oxigênio. Quando pares de vacância estão alinhadas ao longo dos eixos cristalográficos  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ , o resultado do cálculo é paramagnético. Quando pares de vacância estão alinhadas ao longo do eixo cristalográfico  $\langle 111 \rangle$ , o resultado do cálculo torna-se ferromagnético, com o nível de Fermi cortando a sub banda majoritária do Ce 4f. (b) Densidade de carga de um íon cério e o oxigênio vizinho e pares de vacância nos planos  $(1\bar{1}0)$  e  $(110)$  da estrutura cúbico tipo fluorita. A presença dos pares vacâncias cria uma assimetria na distribuição de carga do íon cério. Assim, o momento magnético de spin (seta no sítio de Ce) é ao longo do eixo cristalográfico  $\langle 111 \rangle$ . A densidade de carga varia de zero a  $10^{-2}$ , com incremento de  $5 \times 10^{-4}$  por unidade atômica cúbico.**

Podemos estimar a anisotropia de magnetização pela ponderação da magnetização com dados brutos  $N(\alpha)$  mostrado na Figura 4.3.3 (d) como segue:

$$M_{Para}/M_{Perp} = \sum_i \sin(\alpha_i)N(\alpha_i) / \sum_i \cos(\alpha_i)N(\alpha_i) \quad (4.5.4.1)$$

onde  $M_{Para}$  e  $M_{Perp}$  são valores da  $M_S$  no plano e fora do plano. A equação (4.5.4.1) fornece  $M_{Para} / M_{Perp}$  um valor = 0.3, em muito bom acordo com o valor extraído a partir de medições da magnetização, ou seja,  $M_{Para} = 280$  G e  $M_{Perp} = 1.150$  G, o que dá um razão de 0,24. A magnetização da amostra (B) indica também que mesmo poucos pares de  $V_O$  podem induzir alguma magnetização perpendicular. Assim, a textura do filme determina o quão grande pode ser a anisotropia de magnetização e qual escala de concentração com o  $Ce^{3+}$ , como mostrado na Figura 4.5.3.1(d).

## Capítulo 5

# Conclusões e Comentários Finais

Nos capítulos anteriores foi descrito a elaboração de filmes finos de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) ou céria com espessuras entre 20 e 300 nanômetros sobre substratos comerciais de silício (Si) usando a técnica de eletrodeposição. Uma robusta caracterização microestrutural e microquímica foi em seguida realizada com vistas à compreensão do comportamento ferromagnético observado à temperatura ambiente. As análises de ciclovoltametria e cronoamperometria revelaram que o processo de nucleação dos depósitos apresenta características apenas compatíveis com o modo de nucleação progressiva. O crescimento dos depósitos subsequente ao processo de nucleação é governado por regime difusional que tende a inibir a taxa de deposição. Em consequência, após a etapa de nucleação que conduz a um revestimento uniforme do substrato, a taxa de deposição tende a decrescer exponencialmente com o tempo de deposição. Praticamente, a eletrodeposição sobre substratos de Si serve a obtenção de depósitos apenas de espessura sub-micrométrica. Análises de microscopia eletrônica de varredura (Scanning electron microscopy - SEM) acompanhada por análises de microscopia eletrônica de transmissão (Transmission electron microscopy - TEM) em modo de seção transversal, revelaram a formação de depósitos de  $\text{CeO}_2$  sobre uma fina camada de  $\text{SiO}_2$  (espessura aproximada de 2 nm) contínua sobre terraços de Si monocristalino. Os depósitos de  $\text{CeO}_2$  apresentam a morfologia de ilhas tridimensionais dispersas que formam camadas compactas a partir da espessura de 20 nm. De acordo com análises de microscopia eletrônica de transmissão com uso de difração de área selecionada (Selected area electron diffraction - SAED) e amparada por análises de espectroscopia de perda de energia de elétrons (Electron energy loss spectroscopy - EELS) e espectroscopia de dispersão energia de raios X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy - EDS), os depósitos são nanocristalinos

consistindo de grãos de  $\text{CeO}_2$ , com uma considerável concentração de íons trivalentes  $\text{Ce}^{3+}$ , em meio a uma significativa fração amorfa. A estequiometria dos depósitos foi também analisada por espectroscopia de fotoelétrons estimulados por raios X (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) que revelou a formação de céria com deficiências de oxigênio correspondendo a uma fração de sítios de íons de cério trivalentes ( $\text{Ce}^{3+}$ ) entre 3,3 e 22,7% nos depósitos crescidos com e sem  $\text{H}_2\text{O}_2$  como aditivo, respectivamente. As análises realizadas por XPS, XANES e EELS atestam a presença de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  no volume dos filmes de  $\text{CeO}_2$  e não somente na superfície como sondado pela técnica XPS. Os filmes finos de  $\text{CeO}_2$  crescidos com e sem adição de peróxido de hidrogênio foram também submetidos a irradiação com íons monovalentes de neônio ( $\text{Ne}^+$ ), sob diferentes fluências ( $10^{14}$  a  $10^{16}$  íons/ $\text{cm}^2$ ) e energias (30 a 350 keV) de aceleração. O objetivo desses experimentos de irradiação iônica foi induzir/accentuar a formação de vacâncias de oxigênio ( $\text{V}_\text{O}$ ) e cério ( $\text{V}_\text{Ce}$ ) visando discriminar seus eventuais efeitos no comportamento ferromagnético. Resultados previstos por simulações sobre a formação de vacâncias de O e Ce em função das energias e espessura, desconsideram os efeitos de desbaste superficial e, principalmente, recozimentos térmicos induzido pela perda de energia dos íons incidentes nas cascatas de colisões. Análises indicam que a irradiação iônica enterra os íons  $\text{Ne}^+$  majoritariamente nos substratos de Si deixando apenas defeitos durante sua travessia dos depósitos. Ao longo da trajetória dos íons nos depósitos de  $\text{CeO}_2$  defeitos são criados aumentando-se significativamente a fração de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  em função da energia e fluência dos íons. Simultaneamente, um aumento da desordem estrutural e da fração amorfa foi observado nesses depósitos. Filmes de  $\text{CeO}_2$  submetidos ao processo de irradiação iônica exibem mudanças no comportamento magnético em função da tendência de aumento do número de vacâncias de oxigênio acompanhada pelo inevitável aumento de desordem estrutural. Análises magnéticas mostram uma forte correlação entre a magnetização de saturação e a presença de sítios de  $\text{Ce}^{3+}$  no filmes de  $\text{CeO}_2$ .

Os depósitos de  $\text{CeO}_2$  crescidos com e sem a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, que se mostrou proporcional a concentração de sítios  $\text{Ce}^{3+}$  e independente da espessura dos depósitos. A magnetização de saturação dos depósitos de  $\text{CeO}_2$  revelou-se diretamente correlacionado com a presença de vacâncias de oxigênio  $V_{\text{O}}$  e vacâncias de cério  $V_{\text{Ce}}$ , exceto quando a desordem estrutural e a fração amorfa aumentam significativamente mediante ao bombardeamento iônico. Estimativas das concentrações desses dois tipos de vacâncias foram realizadas usando as técnicas XPS, EELS e EDS. Cálculos teóricos usando o método da teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory – DFT) foram usados para calcular a densidade de estados (Density of states – DOS) resolvida em estados de spin no estado fundamental de super-células de céria estequiométrica e com a presença de  $V_{\text{O}}$  e de  $V_{\text{Ce}}$ . Os resultados desses cálculos teóricos corroboram nossos resultados experimentais, indicando a transformação da céria de um isolante diamagnético em um ferromagneto semi-metálico (em inglês, *half-metallic*). Ou seja, um ferromagneto com uma única componente de spin no nível de Fermi. Estes cálculos indicam que ambas as vacâncias de Ce e O contribuem para o ferromagnetismo com a formação de momentos magnéticos de 4 magnétons de Bohr por  $V_{\text{Ce}}$  e 2 magnétons de Bohr por  $V_{\text{O}}$ . Salienta-se que o ferromagnetismo observado nos depósitos da céria é descrito nos cálculos DFT como um estado global ferromagnético decorrente do estado fundamental da estrutura eletrônica. Ou seja, um ferromagnetismo de banda envolvendo transferência de carga ao redor de sítios de defeitos. Esta descrição não é excludente, mas distinta da descrição física em termos de percolação de momentos magnéticos formados em sítios cristalinos específicos distribuídos na estrutura dos depósitos.

Visando a compreensão da origem do ferromagnetismo nos filmes finos de  $\text{CeO}_2$  nanocristalinos e não-estequiométricos foram realizados, portanto, diversos experimentos com as amostras como-depositadas com o acompanhamento de medidas magnéticas. Dentre eles o monitoramento do comportamento magnético de amostras armazenadas sob condições atmosféricas

por vários meses, amostras submetidas a tratamentos térmicos ao ar e em ultravácuo e amostras submetidas a irradiação iônica. Estas estratégias permitiram acompanhar os efeitos no magnetismo das variações tanto do estado de oxidação, como da quantidade e distribuição de defeitos nos filmes finos de  $\text{CeO}_2$ .

O conjunto de dados experimentais apresentado sugere fortemente que, independentemente da concentração de  $V_{\text{O}}$ , o ferromagnetismo é fortemente influenciado pela presença de  $V_{\text{Ce}}$ . Experimentos com filmes finos de  $\text{CeO}_2$  submetidos ao processo de irradiação iônica com íons monovalentes de neônio reforçam essa afirmação. Neste sentido, mostramos que a partir de filmes  $\text{CeO}_2$  com deficiência de oxigênio desprezível é possível obter um aumento significativo da magnetização de saturação, aumentando-se a concentração de sítios de íons de cério trivalente. Esses experimentos também corroboram os nossos cálculos de estrutura de banda e indicam fortemente que os defeitos induzidos estão ligados a origem do ferromagnetismo no caso dos filmes de  $\text{CeO}_2$ , tanto abaixo quanto acima do limite de percolação de vacâncias interagindo magneticamente. Medidas magnéticas de filmes finos de  $\text{CeO}_2$  indicam que a presença de um determinado grau de desordem não inibe o ferromagnetismo. Somente filmes de  $\text{CeO}_2$  severamente danificados estruturalmente por irradiação exibem uma redução na tendência de incremento da magnetização de saturação com a concentração de sítios de cério trivalente.

O cálculo de estrutura de banda eletrônica utilizando a Teoria do Funcional da Densidade oferece uma explicação plausível para a robustez da resposta ferromagnética. Nestes cálculos verifica-se que a densidade de carga de spin-polarizado em torno das vacâncias leva a uma estrutura eletrônica, com uma energia mínima para o estado ferromagnético global. Portanto, o magnetismo observado em nossos filmes, que consiste de nanogrãos de  $\text{CeO}_2$ , provavelmente indica que o ferromagnetismo persiste devido à estrutura tipo fluorita, que é preservada ao menos na escala nanométrica, mesmo sob condições de forte deficiência de oxigênio.

Observou-se também a manifestação de uma considerável anisotropia do momento de saturação magnética em ciclos de histerese magnética obtidos em campo magnético aplicado no plano e fora do plano dos filmes de  $\text{CeO}_2$ . O momento magnético de saturação perpendicular ao plano dos filmes mostrou-se maior do que o medido com o campo magnético aplicado no plano dos filmes. Essa anisotropia do momento magnético em saturação podendo atingir valores de  $\Delta > 60\%$ , mostrou-se fracamente dependente da temperatura entre 10 e 300 K. Cálculos DFT revelam uma distribuição anisotrópica da transferência de carga e de spin ao redor de pares de vacâncias de oxigênio compatível com a configuração predominante de pares de  $\text{V}_\text{O}$  formados ao longo dos eixos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$  em superfícies de  $\text{CeO}_2$  defectivas em oxigênio. A análise estatística detalhada das imagens TEM revelou uma textura cristalina dos nanogrãos de  $\text{CeO}_2$  nos filmes finos com os planos cristalinos (111) predominantemente paralelos ao plano dos filmes. Esta análise reforça a interpretação fenomenológica de que a anisotropia do momento magnético está correlacionada à estabilização preferencial do acoplamento ferromagnético ao longo dos eixos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$  da estrutura cúbica fluorita do óxido de cério.

Nossa explicação é fenomenológica e consistente. Ela contrasta com trabalhos anteriores que relacionam este tipo de anisotropia à superfície e propriedades de interface. Apresentamos essa abordagem alternativa e realista baseada na estatística de orientação de planos cristalinos nos nanogrãos de  $\text{CeO}_2$  a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução em seção transversal. É possível que nossas explicações possam ser sistematicamente aplicadas a outros óxidos não-dopados, ou mesmo em óxidos magnéticos diluídos e ajudar na compreensão e desenvolvimento de dispositivos baseados em óxidos ferromagnéticos à temperatura ambiente. No entanto, a literatura não oferece material suficiente sobre outros sistemas para testá-la adequadamente.

Concluo este trabalho de tese de doutorado salientando que nosso conjunto de resultados experimentais é robusto e consistente no sentido de



indicar uma clara correlação entre o ferromagnetismo dos filmes eletrodepositados de  $\text{CeO}_2$  e a presença de defeitos tipo vacâncias de oxigênio e cério, seja em caráter diluído, seja em caráter percolado, associado a significativas modificações na estrutura de banda eletrônica do  $\text{CeO}_2$ . Esta demonstração experimental da influência desses defeitos é bastante relevante para a compreensão do magnetismo de sistemas que envolvem óxidos.

Finalmente, cabe ressaltamos que a conexão entre propriedades magnéticas e a estrutura eletrônica; bem como, a compatibilidade do  $\text{CeO}_2$  com o silício, torna as heteroestruturas  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  muito atrativas para aplicações multifuncionais em dispositivos magneto-ópticos e spintrônicos. Portanto, encerramos com a perspectiva que em um futuro próximo possamos explorar as propriedades magnéticas dos filmes de  $\text{CeO}_2$  em dispositivos tecnológicos.

### **Trabalhos Futuros**

Estudar o efeito da irradiação iônica sobre a nanotextura e a anisotropia magnética nos filmes de  $\text{CeO}_2$ .

Estudar a influência da dopagem com metais de transição ferromagnéticos e não-ferromagnéticos nos filmes de  $\text{CeO}_2$ .

Investigar o efeito magneto-óptico nos filmes de  $\text{CeO}_2$  e o potencial para aplicações óticas usando a transparência no visível dos filmes e a possibilidade de polarização de spin por transmissão e reflexão.

## APÊNDICE

### TRABALHOS REALIZADOS

#### A.1. Artigos Publicados

1. Fernandes, V., Mossaneck R. J. O., Schio P., Klein J. J., de Oliveira A. J. A., Ortiz W. A., Mattoso N., Varalda J., Schreiner W. H., Abbate M. and Mosca D. H., **Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO<sub>2</sub>**. (2009) Phys. Rev. B 80, 035202
2. Fernandes, V.; Klein, J. J.; Schreiner, W. H.; Mattoso, N.; Mosca, D. H. **Electrodeposition of nanocrystalline CeO<sub>2</sub> on Si(001)**. (2009) J. Electrochem. Soc. 156, E199.
3. Fernandes, V.; Schio, P.; de Oliveira, A. J. A.; Ortiz, W. A.; Fichtner, P., Amaral, L.; Graff, I. L.; Varalda, J.; Mattoso, N.; Schreiner, W. H.; Mosca D. H., **Ferromagnetism induced by oxygen and cerium vacancies above the percolation limit in CeO<sub>2</sub>**. (2010) J. Phys.: Condens. Matter, 22, 216004.

#### A.2. Resumos publicados em encontros e congressos internacionais

1. SCHIO, P., A. J. A. Oliveira, FERNANDES, V., J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, J. Varalda, D. H. Mosca, **Annealing Effect in the Ferromagnetism of Co-doped CeO<sub>2</sub> Films** In: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in semiconductors (PASPS-V), 2008, Foz do Iguaçu. Abstract Book - Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in semiconductors (PASPS-V). , 2008.

2. FERNANDES, V., J.J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, J. Varalda, D. H. Mosca, SCHIO, P., A. J. A. Oliveira, Paulo Fichtner, Lívio Amaral, **Magnetism in Mn-implanted CeO<sub>2</sub> films** In: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in semiconductors (PASPS-V), 2008, Foz do Iguaçu. Abstract Book - Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in semiconductors (PASPS-V). , 2008.
3. FERNANDES, V., J.J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, J. Varalda, D. H. Mosca, SCHIO, P., A. J. A. Oliveira, **Magnetism of electrodeposited CeO<sub>2</sub> films doped with Mn, Fe, Co and Cu** In: Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in semiconductors (PASPS-V), 2008, Foz do Iguaçu. Abstract Book - Fifth International Conference on Physics and Applications of Spin-related Phenomena in semiconductors (PASPS-V). , 2008.
4. FERNANDES, V., J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, J. Varalda, D. H. Mosca, **X-ray photoelectron spectroscopy study of CeO<sub>2</sub> and Co-doped CeO<sub>2</sub> thin films on Si(100)** In: NANO 2008 – 9th International Conference on Nanostructured Materials from June 1st to 6th, 2008., 2008, Rio de Janeiro. Abstract Book - NANO 2008 – 9th International Conference on Nanostructured Materials from June 1st to 6th, 2008.. , 2008.

## Referências Bibliográficas

- 
- <sup>1</sup> Proceedings of the Royal Society of London **8**, 546 (1857)
- <sup>2</sup> S. A. Solin, *Scientific American Brasil* **30**, 78 (2004)
- <sup>3</sup> M. Julliere. *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975)
- <sup>4</sup> J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995)
- <sup>5</sup> M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazela, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1989)
- <sup>6</sup> G. Bisnash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989)
- <sup>7</sup> G. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998)
- <sup>8</sup> S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001)
- <sup>9</sup> J.-G. Zhu, C. Park, *Materials Today* **9**, 36 (2006) e demais artigos de revisão citados nesse mesmo exemplar da Material Today, volume **9**, número 11, Novembro (2006)
- <sup>10</sup> S. Tumanski, *Thin film magnetoresistive sensors* (IOP Publishing, Bristol, 2001)
- <sup>11</sup> W. J. Gallagher e S. S. P. Parkin no IBM Journal of Research & Developement volume **50**, fascículo 1, página 5, janeiro 2006
- <sup>12</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000)
- <sup>13</sup> J. M. Coey, C. M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nature Materials* **4**, 174 (2005)
- <sup>14</sup> N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 166601 (2002) e referências citadas
- <sup>15</sup> N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirrot, and V. Brize, *Phys. Rev. B* **73**, 132404 (2006) e A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006)
- <sup>16</sup> P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, and S. Kennou, *Phys. Rev. B* **68**, 035104 (2003).
- <sup>17</sup> A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandram, N. Sudhakar, J. Narayan, S. Budak, and A. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 142511 (2006)
- <sup>18</sup> V. Fernandes, J. J. Klein, N. Mattoso, D. H. Mosca, E. Silveira, E. Ribeiro, W. H. Schreiner, J. Varalda, and A. J. A. de Oliveira, *Phys. Rev. B* **75**, 121304(R) (2007)

- 
- <sup>19</sup> B Vodungbo, F Vidal, Y Zheng<sup>1</sup>, M Marangolo, D Demaille, V H Etgens, J Varalda, A J A de Oliveira, F Maccherozzi and G Panaccione, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 125222 (2008)
- <sup>20</sup> A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao *Phys. Rev. B* **74**, 161306(R) (2006)
- <sup>21</sup> Qi-Ye Wen, Huai-Wu Zhang, Yuan-Qiang Song, Qing-Hui Yang, Hao Zhu and John Q Xiao, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 246205 (2007)
- <sup>22</sup> A. Thurber, K. M. Reddy, and A. Punnoose, *J. Appl. Phys.* **101**, 09N506 (2007)
- <sup>23</sup> A. Thurber, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, and A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **76**, 165206 (2007)
- <sup>24</sup> Y. Q. Song, H. W. Zhang, and Q. Y. Wen, Hao Zhu and John Q. Xiao, , *J. Appl. Phys.* **102**, 043912 (2007)
- <sup>25</sup> M. Y. Ge, H. Wang, E. Z. Liu, J. F. Liu, J. Z. Jiang, Y. K. Li, Z. A. Xu, and H. Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 062505 (2008)
- <sup>26</sup> M. C. Bennett, J. van Lierop, E. M. Berkeley, J. F. Mansfield, C. Henderson, M. C. Aronson, D. P. Young, A. Bianchi, Z. Fisk, F. Balakirev and A. Lacerda, *Phys. Rev. B* **69**, 132407 (2004)
- <sup>27</sup> S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **61**, 345 (2006)
- <sup>28</sup> J. Philip, A. Punnoose, B. I. Kim, K. M. Reddy, S. Layne, J. O. Holmes, B. Satpati, P. R. Leclair, T. S. Santos, and J. S. Moodera, *Nature Mater.* **5**, 298 (2006)
- <sup>29</sup> A. Kaminski and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247202 (2002)
- <sup>30</sup> J. M. D. Coey, *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.* **10**, 83 (2006)
- <sup>31</sup> M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and J. M. D. Coey, *Nature* **430**, 630 (2004)
- <sup>32</sup> B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V. H. Etgens, and D. H. Mosca, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 062510 (2007)
- <sup>33</sup> Y.-Q. Song, H.-W. Zhang, Q.-Y. Wen, L. Peng, and J. Q. Xiao, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 255210 (2008)
- <sup>34</sup> Y. Liu, Z. Lockman, A. Aziz, and J. MacManus-Driscoll, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 165201 (2008)
- <sup>35</sup> N. H. Hong, J. Sakai, and F. Gervais, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 214 (2007)
- <sup>36</sup> J. M. D. Coey, *Solid State Sci.* **7**, 660 (2005)

- 
- <sup>37</sup> I. S. Elfimov, S. Yunoki, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216403 (2002)
- <sup>38</sup> C. DasPemmaraju and S. Sanvito, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217205 (2005)
- <sup>39</sup> J. Osório-Guillén, S. Lany, S. V. Barabash, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 107203 (2006)
- <sup>40</sup> M. Bibes and A. Barthélémy, *IEEE*, **54**, 1003 (2007)
- <sup>41</sup> M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gómez-Rodríguez, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 096804 (2010)
- <sup>42</sup> Cerium: A guide to its role in chemical technology, Library of Congress Catalog Card Number. 92-93444 (1995)
- <sup>43</sup> Josemar de Souza. Filmes Finos de Óxido de Cério Depositados por Spray Pirólise, Brasil, 2005. Dissertação ( Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense
- <sup>44</sup> Las variadas facetas del Magnetismo incipiente en compuestos de Cerio, J. G. Sereni, *Revista Española de Física*, **13** (1999) 25.
- <sup>45</sup> N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **64**, 115108 (2001)
- <sup>46</sup> Tereza S. Martins e Paulo Celso Isolani, *Quim. Nova* **28**, 111 (2005)
- <sup>47</sup> A. Q. Wang, T. D. Golden, *J. Electrochem. Soc.* **150**, C616 (2003); *ibidem* **150**, C621 (2003)
- <sup>48</sup> T. Hibino *et al*, *Science* **288**, 2031 (2000)
- <sup>49</sup> S. Park, *et al*, *Nature (London)* **404**, 265 (2000)
- <sup>50</sup> M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, *ibidem* **414**, 332 (2001)
- <sup>51</sup> B. C. H. Steele and A. Heinzl, *ibidem* **414**, 345 (2001)
- <sup>52</sup> K. Robbie. Glancing Angle Deposition, Canada, 1998. Thesis (Requirements for the degree of Doctor of Philosophy) - Department of Electrical and Computer Engineering, University of Alberta
- <sup>53</sup> B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **28**, 879 (1983)
- <sup>54</sup> T. M Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5203 (2006)
- <sup>55</sup> A. G. Moñhoz, G. Staikov, *Electrochimica Acta* **51**, 2836 (2006)
- <sup>56</sup> A. Reitzle, F. U. Renner, T. L. Lee, J. Zegenhagen, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **19**, 576 (2005)

- 
- <sup>57</sup> M. L. Munford, F. Maroun, R. Cortes, P. Allongue, A. A. Pasa, *Surf. Sci.* **95**, 537 (2003)
- <sup>58</sup> R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, *Langmuir* **15**, 790 (1999)
- <sup>59</sup> P. Allongue, E. Souteyrand, L. Allemand, *J. Electroanal. Chem.* **89**, 362 (1993)
- <sup>60</sup> T. D. Golden, A. Q. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) C621
- <sup>61</sup> A. J. Aldykiewicz, Jr., A. J. Davenport, and H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.* **143**, N0.1 (1996)
- <sup>62</sup> M. Balasubramanian, C. A. Melendres, and A. N. Mansour, *Thin Solid Film* **178**, 347 (1999).
- <sup>63</sup> F. B. Li, R. C. Newman, and G. E. Thompson, *Electrochimica Acta* **42**, 2455 (1997)
- <sup>64</sup> F. B. Li and G. E. Thompson, *J. Electroanal. Chem.* **146**, 1809 (1999)
- <sup>65</sup> I. Zhitomirsky and A. Petric, *Mat. Lett.*, **40**, 263 (1999)
- <sup>66</sup> N. Fujita, Y. Mori, R. Yagi, M. Izaki, and M. Inoue, *IEEE Trans. Magnetics*, **38**, 2619 (2002)
- <sup>67</sup> T. Yoshino and H. Masuda, *Solid State Ionics*, **165**, 123 (2003).
- <sup>68</sup> V. Fernandes, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, and D. H. Mosca, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (12) E199-E204 (2009)
- <sup>69</sup> M. Nastasi and J.W. Mayer. *Ion Implantation and Synthesis of Materials*. United State. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- <sup>70</sup> Vilmar Fernandes, *Ferromagnetismo Robusto em Filmes Fotoeletrodepositados de CeO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub> Dopados com Co Sobre Si (001)*, Brasil, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE) do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná
- <sup>71</sup> P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **17**, 1686 (1976)
- <sup>72</sup> Adele Qi Wang, Prakaipecth Punctaipecth, Robert M. Wallace, and Teresa Diane Golden, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21(3), 2003
- <sup>73</sup> V. Fernandes, P. Schio, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, P. Fichtner, L. Amaral, I. L. Graff, J. Varalda, N. Mattoso, W. H. Schreiner, and D. H. Mosca, *J. Phys.: Condens. Matter* (2010)



- 
- <sup>74</sup> C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr, Shaun Wilson. Encyclopedia of Materials Characterization – Surfaces, Interfaces, Thin Films. United State. Manning Publications Co. (1992)
- <sup>75</sup> P. Allongue, E. Souteyrand, L. Allemand, J. Electroanal. Chem. **89**,362 (1993) 89
- <sup>76</sup> J. Zarpellon, H. F. Jurca, J. J. Klein, W. H. Schreiner, N. Mattoso, D. H. Mosca, Electrochimica Acta **53**, 2002 (2007)
- <sup>77</sup> I. Zhitomirsky and A. Petric, Cer. Intern., **27**, 149 (2001)
- <sup>78</sup> L. F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A. M. Venezia, and G. Deganello, Appl. Catal., B **66**, 217 (2006)
- <sup>79</sup> A. E. Hughes, J. D. Gorman, P. J. K. Patterson, and R. Carter, Surf. Interface Anal. **24**, 634 (1996)
- <sup>80</sup> A. Galtayries, R. Sporken, J. Riga, G. Blanchard, and R. Caudano, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **87**, 31 (1997)
- <sup>81</sup> M. Engelhard, S. Azad, C. H. F. Peden, and S. Thevuthasan, Surf. Sci. Spectra **11**, 73 (2004)
- <sup>82</sup> Holgado J P, Alvarez R and Munuera G, Appl. Surf. Sci. **161**, 301 (2000)
- <sup>83</sup> Ohno H, Iwase A, Matsumura D, Nishihata Y, Mizuki J, Ishikawa N, Baba Y, Hirao N, Sonoda T and Kinoshita M, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **266**, 3013 (2008)
- <sup>84</sup> Paparazzo E, Ingo G M and Zacchetti N (1991) *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1416
- <sup>85</sup> Rao M V R and Shripathi T J. (1997) *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **87**, 121
- <sup>86</sup> Zhang F, Wang P, Koberstein J, Khalid S and Chan S W, Surf. Sci. **74**, 563 (2004)
- <sup>87</sup> Nachimuthu P, Shih W C, Liu R S, Jang L Y and Chen J M, J. Solid State Chem. **149**, 408 (2000)
- <sup>88</sup> Shahin A M, Grandjean F, Long G J and Schuman T P, Chem. Mater. **17**, 315 (2005)
- <sup>89</sup> Bianconi A, Marcelli A, Dexpert H, Karnatak R, Kotani A, Jô T and Petiau J, *Phys. Rev. B* **35**, 806 (1987)
- <sup>90</sup> Soldatov A V, Ivanchenko T S, Della Longa S, Kotani A, Iwamoto Y and Bianconi A *Phys. Rev. B* **50**, 5074 (1994)
- <sup>91</sup> Soldatov A V, Ivanchenko T S, Della Longa S, Kotani A, Iwamoto Y and Bianconi A *Phys. Rev. B* **50**, 5074 (1994)
- <sup>92</sup> El Fallah J, Boujana S, Dexpert H, Kiennemann A, Majerus J, Touret O, Villain F and Le Normand F, J. Phys. Chem. **98**, 5522 (1994)
- <sup>93</sup> Holgado J P, Alvarez R and Munuera G, *Appl. Surf. Sci.* **161**, 301(2000)

- 
- <sup>94</sup> F. F. Xu et Y. Bando, *J. Appl. Phys.* **89**, 5469 (2001) 5469
- <sup>95</sup> L. A. J. Garvie et P. R. Buseck, *J. of Phys. and Chem. of Sol.* **60**, 1943 (1999)
- <sup>96</sup> S. Vyas, R. W. Grimes, D. H. Gaya e A. L. Rohl, *J. Chem. Soc. Faraday T rans.* **94**, 427 (1998)
- <sup>97</sup> M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129**, 63 (2000)
- <sup>98</sup> S. Vyas, R. W. Grimes, D. H. Gay, and A. L. Rohl, *J. Chem. Soc., Faraday T rans.* **94**, 427 (1998)
- <sup>99</sup> L. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, and M. Suenaga, *Phys. Rev. B* **69**, 125415 (2004)
- <sup>100</sup> Y. Liu, Z. Lockman, A. Aziz, and J. MacManus-Driscoll, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 165201 (2008)
- <sup>101</sup> G. R. Li, D. L. Qu, and Y. X. Tong, *Electrochem. Comm.* **10**, 80 (2008)
- <sup>102</sup> L. Bi, H.-S. Kim, G. F. Dionne, S. A. Speakman, D. Bono, and C. A. Ross, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D138 (2008)
- <sup>103</sup> A. Thurber, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, and A. Punnoose, *Phys. Rev. B* **76**, 165206 (2007)
- <sup>104</sup> S. K. Misra, S. I. Andronenko, M. H. Engelhard, A. Thurber, K. M. Reddy, and A. Punnoose, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D122 (2008)
- <sup>105</sup> Paramagnetic behavior of thinner samples was previously reported in Ref. [17] probably because they were almost fully-oxidized with lower magnetic moment.
- <sup>106</sup> Li G R, Qu D L and Tong Y X *Electrochem. Comm.* **10**, 80 (2008)
- <sup>107</sup> Fernandes V, Mossaneck R J O, Schio P, Klein J J, de Oliveira A J A, Ortiz W A, Mattoso N, Varalda J, Schreiner W H, Abbate M and Mosca D H (2009) *Phys. Rev. B* **80**, 035202
- <sup>108</sup> Ohno H, Iwase A, Matsumura D, Nishihata Y, Mizuki J, Ishikawa N, Baba Y, Hirao N, Sonoda T and Kinoshita M, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **266**, 3013 (2008)
- <sup>109</sup> Garcia M A, Fernandez Pinell E, de la Venta J, Quesada A, Bouzas V, Fernández J F, Romero J J, Martín González M S and Costa-Krämer J L, *J. Appl. Phys.* **105**, 013925 (2009)
- <sup>110</sup> Golmar F, Mudarra Navarro A M, Rodríguez Torres C E, Sánchez F H, Saccone F D, dos Santos Claro P C, Benítez G A and Schilardi P L, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 262503 (2008)

- 
- <sup>111</sup> Abraham D W, Frank M M and Guha S., *Appl. Phys. Lett.* **87**, 252502 (2005)
- <sup>112</sup> Zhou S, Cizmar E, Potzger K, Krause M, Talut G, Helm M, Fassbender J, Zvyagin S A, J. Wosnitza and Schmidt H (2009) *Phys. Rev. B* **79**, 113201
- <sup>113</sup> Osorio-Guillén J, Lany S, Barabash S V and Zunger A., *Phys. Rev. B* **75**, 184421 (2007)
- <sup>114</sup> Liu Y, Lockman Z, Aziz A and MacManus-Driscoll J., *J. Phys. Condes. Matter.* **20**, 165201 (2008)
- <sup>115</sup> Han X, Lee J and Yoo H I, *Phys. Rev. B* **79**, 100403(R) (2009)
- <sup>116</sup> Shah L R, Ali B, Zhu H, Wang W G, Song Y Q, Zhang H W, Shah S I and Xiao J Q, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 486004 (2009)
- <sup>117</sup> Li M, Ge S, Qiao W, Zhang L, Zuo Y and Yan S, *Appl. Phys. Lett.* **94** 152511 (2009)
- <sup>118</sup> Fernandes, V.; Klein, J. J.; Schreiner, W. H.; Mattoso, N.; Mosca, D. H., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, E199 (2009)
- <sup>119</sup> Venkatesan, M.; Fitzgerald, C. B.; Coey, J. M. D., , **430**, 630 (2004)
- <sup>120</sup> Coey, J. M. D.; Venkatesan, M.; Stamenov, P.; Fitzgerald, C. B.; Dorneles, L. S., *Phys. Rev. B*, **72**, 024450 (2005)
- <sup>121</sup> Venkatesan, M.; Fitzgerald, C. B.; Lunney, J. G.; Coey, J. M., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 177206 (2004)
- <sup>122</sup> Zhang, J.; Skomski, R.; Lu, Y. F.; Sellmyer, D. J., *Phys. Rev. B*, **75**, 214417 (2007)
- <sup>123</sup> S.Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* **54**, 16470 (1996)
- <sup>124</sup> N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **64**, 115108 (2001)
- <sup>125</sup> Skorodumova, N. V.; Simak, S. I.; Lundqvist, B. I.; Abrikosov, I. A.; Johansson, B., *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 166601 (2002)
- <sup>126</sup> Esch, F.; Fabris, S.; Zhou, L.; Montini, T.; Africh, C.; Fornasiero, P.; Comelli, G.; Rosei, R., *Science*, **309**, 752 (2005)